

萬 有 文 庫

第一集一千種

王 雲 五 主 編

酸

高 銜 著

商 務 印 書 館 發 行





酸

著 銛 高

書 叢 小 學 工

編主五雲王  
庫文有萬

種千一集一第

酸  
著銛高

號一〇五路山寶海上  
五雲王 人 行 發

路山寶海上  
館書印務商 所 刷 印

埠各及海上  
館書印務商 所 行 發

版初月四年十二國民華中

究必印翻權作著有書此

---

The Complete Library

Edited by  
Y. W. WONG

---

ACIDS

BY KAO SIEN

PUBLISHED BY Y. W. WONG

THE COMMERCIAL PRESS, LTD.

Shanghai, China

1931

All Rights Reserved

# 酸

## 目錄

第一章	概論	一
第一節	酸之定義	一
第二節	酸之通性	三
第三節	硫酸硝酸鹽酸三者相互之關係	七
第二章	硫酸	八
第一節	硫酸之歷史	八
第二節	硫酸在工業上之地位	一三
第三節	硫酸之性質	一五

第四節 硫酸之構造……………二六

第五節 硫酸之製造……………二九

第三章 硝酸……………七三

第一節 硝酸之歷史……………七三

第二節 硝酸在工業上之地位……………七四

第三節 硝酸之性質……………七五

第四節 硝酸之製造……………八〇

第四章 鹽酸……………一〇五

第一節 鹽酸之歷史……………一〇五

第二節 鹽酸之性質……………一〇五

第三節 鹽酸之製造……………一〇八

第五章 結論……………一一一

# 酸

## 第一章 概論

### 第一節 酸之定義

當拉瓦錫 (Lavoisier) 時代，酸之定義，未嘗確立，而酸之根本性質，亦未嘗明也。拉瓦錫孜孜於燃燒氧化之研究，而知多數物質燃於空氣中，即得一種之氧化物，溶於水中而成酸，遂下結論曰：一切酸中，皆含有氧；酸性之現，基因於氧之存在，故由拉瓦錫之主張，酸之要部乃存於氧。所謂 oxygen 者，實得義於此。希臘語 οξύς (oxus) 者酸也。γεννάω (gennaō) 者生也。合而言之，意實生酸。故日人譯氧曰酸素。而吾國前時，亦嘗移用，後始改正者也。由此字之命名法，即可知當時重氧與酸之關

係矣。此說曾名之曰，酸之氧素說 (Oxygen theory of acids)。其後研究更進，而知此說之全誤。酸之所以爲酸者，乃不在此氧之存在，氧化物之溶於水中者，亦非盡成酸。一七八七年柏德樓 (C. L. Berthollet) 氏知精氫酸中，毫無氧之存在，一八一〇年台維 (Humphry Davy) 氏更證明鹽酸中，毫不有氧。酸性氧素說，既已完全失據，而酸之所以爲酸者，乃不能不別求解明之道。台維氏以追求研究之結果，列酸爲二類。一則含氧者曰含氧酸 (oxy acids)。一則曰氫酸 (hydracids)。蓋不含氧者也。然此種之分類法，實未及於酸中之重要點。蓋含氧酸之所以爲酸者，仍不在其所含之氧也。氧爲不重要成分之偶合者耳。無與於酸之本性者也。至一八一五年，台維氏始着目於其普遍成分之氫。而斷定酸之重要成分爲氫，而非氧。酸之性質乃基因此氫之存在，自離子說興而酸之所以爲酸者，實基因於氫離子，現象乃益明，定義更爲確實。茲且勿述。然由此根本見解，吾人所謂酸者，範圍乃廣。初不必論其含氧與否。只其成分中含有氫原子，溶液中有氫離子之發生者，皆可以酸範之矣。硫酸、硝酸等含有氧者，姑不必言，爲諸酸中之重要者。而氫氫酸 (鹽酸)、精氫酸 (精化氫)、硫酸 (硫化氫) 等皆酸也。進而言之，則蟻酸、檸檬酸等本存於動植物體中，有複雜之組織者，皆酸

也。茲篇既以酸名，均當詳及。然區區小冊中，果求羅列不遺者，只其名稱已足充塞無餘紙，遑論其欲敘及性質用途與夫其存在，或製造方法耶。故茲編自工業上着眼。凡應用之途不廣者皆可視非重要，擯而不述。似乎篇幅可小。最初計畫，硼酸、氟氫酸、精氫酸及其他有機酸如醋酸、檸檬酸、酒石酸等，雖非重要如硫硝鹽三酸，實不可缺，頗欲敘及，分爲有機無機兩篇者，終以篇幅之限，皆不能不割愛擯除。於是茲篇雖以「酸」名，所述者乃僅及於硫硝鹽。其他皆不遑敘述矣，誠以包含廣，則內容必略。與其粗略，不如狹小。而有機酸及其他各酸，當於「工業藥品」中另闢餘地，以補此篇之不足。

## 第二節 酸之通性

一般酸類皆具酸味，有腐蝕性，能變石蕊紫液爲赤色；含有氫質。如與金屬或金屬之氧化物、氫氧化物相遇，其所含之氫，即能置換金屬，或氧化物，氫氧化物中之金屬而生鹽。試以硫酸爲例，而述此變化：加硫酸於氫氧化鈉溶液內時，鈉即與硫酸中之氫易位，而生硫酸鈉，以式示之：





然自電離說觀之，水溶液中之酸，皆電離為兩種離子：一為酸基部分，在液中為陰離子；一為氫，在溶液中為陽離子。茲示硫酸、硝酸、鹽酸、醋酸之電離及其電離後之離子如次：



就上列四式觀之，可見陰離子之部分或則有氧，或則無之，或為一原子，或為多數原子之集體。此部分之形態雖殊，而其他一部分為陽離子者，則皆為氫原子；酸之共通性質，皆自此氫離子而來者也。

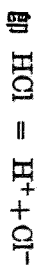
各種物質之電離度強弱不同；就酸而言，亦非一律，因之，酸有強弱之不同。就一般言之，濃度愈小，則電離度愈增，達一極大值而止。此極大值者，即全部分子在無限大稀釋中，皆已電離時之近似值也。所謂電離度者，即溶液中所含電解質之全分子數與其中電離之分子數之比也，以式示之：

電離度 = 電離子之數 / 分子之全數 = 某稀釋度時之電導度 / 無限大稀釋時之電導度

茲舉一例如左：

鹽酸之當量電導度為三〇五·四，而其在無限大稀釋度時之當量電導度為三四九·三，故其電離度為：

$$\text{電離度} = 305.4 / 349.3 = 0.874$$

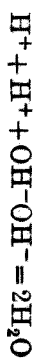
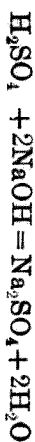


$$12.6\% \qquad 87.4\%$$

換言之，即鹽酸之一克分子之溶液中，已電解部分為百分之八七·四，而百分之一二·六乃未電離之部分也。然吾人於此，須注意所謂電離度者，乃就電離部分與未電離部分之比而言。故酸愈稀釋，其電離度愈高云者，非謂其溶液中之離子之絕對濃度因稀釋而反增，蓋濃溶液中電離度雖低，而其所含之離子之絕對濃度或更增也。故在無限大之稀釋度時，電離度雖達極大，但酸之強度非極大也，實愈稀而愈弱矣。

酸之有強弱，由於電離度之有大小；而電離度之大小，在理論上，可視為傳導度之大小。是故如能測定傳導度，即能決定酸之強弱。倘欲求鹽酸、硫酸、氯醋酸、醋酸四者之強度，可用輝特尼裝置 (W. R. Whitney's apparatus) 測定之。將各酸均製為五分之一之克當量，溶為一呎之溶液，而貯之於長管中。管之兩端各置電極，而於電道中各置一電燈。若通以電流，當管中兩極距離相等時，即見鹽酸管電道中之電燈最先發光，次則為硫酸，而醋酸最後，或不能發光。如移動上下兩極，使各電燈具同樣之光強，則各管中之距離為 100:85:15:1。此式實示傳導之比，亦即示各該酸之電離度之強弱也。由此，可知在此四酸中，鹽酸為最強之酸，硫酸次之，醋酸最弱。

酸與鹼遇，即失其酸性，而成中性。自電離說觀之，則酸中之氫離子與酸中之氫氧離子相結合，造成不甚解離之水，以式示之：



溶液中之 $\text{H}^+$ 既失，即酸性之基因成分已失，而溶液內無復有酸性存在；自他方面言，鹼性之基

因成分爲 $\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{H}^+$ 既失，溶液中自不復有鹼性。故若以適當當量之酸加入鹼中，無過剩或不足者，則溶液變成中性，乃一種合成鹽之溶液矣。此種現象稱曰中和，其詳細見本叢書名曰「鹼」者中。

### 第三節 硫酸硝酸鹽酸三者相互之關係

無機酸中，居重要之地位者，爲硫酸、硝酸、鹽酸。此三酸者，實近世化學工業之基礎，而尤以硫酸爲最，蓋鹽酸、硝酸之製造，尙有賴於硫酸也。硫酸之所以發達，實路布蘭製鹼法促進之，吾人於本叢書之「鹼」中，曾述及之矣。故自其發達之途徑上言，路布蘭法實建全化學工業之基；自其製造內容上言，必先有硫酸，然後始能由食鹽造成硫酸鈉，故硫酸者，實路布蘭法之基礎，使無硫酸，則路布蘭法之碳酸鈉無從產生矣。故硫酸可謂之爲碳酸鈉之母，而硫酸實一切化學工業之母也。用路布蘭法製造碳酸鈉時所得之副產物鹽酸，實由硫酸與食鹽起作用而來；在硫酸之製造中，硫酸分解硝石後，即造成硝酸，而補充接觸劑，故硝酸之製造，亦非別取途徑。由是言之，此三酸者，在其發達之途徑上，在其製造上，彼此間實有密切之關係者也。

## 第二章 硫酸

### 第一節 硫酸之歷史

硫酸爲淵源甚古之物。一般論者，追溯其源，多及於亞刺伯之奇勃(Geber)。所謂精自明礬而得具有溶解力者，卽此硫酸。然而奇勃者，實一神話的人物。多數發見，皆誤入其僞托著作中。由斯坦須來特(Steinschneider)之說，則直至紀元前九百七十五年，亞刺伯人實不知有硫酸。而多數人則以波斯化學者阿步·培克爾·阿爾海賽斯(Abu-Bekr-Ahrhases)氏爲發見者。其人蓋死於九四〇年者也。而馬格那斯(Albertus Magnus)氏(一一九三年至一二八〇年)之所謂 Spiritus vitrioli Romani 者，殆卽硫酸，而其所謂 sulphur philosophorum 者，殆亦硫酸也。至范侖梯諾斯(Basilius Valentinus)氏之敘述，始稍確實。氏殆爲十五世紀末葉之人物。於

其所著 *Revelation of the Hidden Manipulations* 中，曾述以灼熱硫酸鐵與硅砂之製法。而於其所著 *Triumphal Car of Antimony* 中，又述及硝石與硫共燃之方法。特氏未能確知所得之同爲一物，而誤爲二。至一六六六年，法人勒飛伏爾 (Nicolas le Fèvre) 及勒梅理 (Nicolas Lémery) 二氏，得一大進步。卽加入硝石少許以製造之。一七四〇年左右，英人窩德 (Ward) 氏始以大規模，立廠於英倫附近。用大玻璃器具，有六十六加侖之容積。器中盛水少許。上具橫頸而通入陶器中。而以硝石一分硫黃八分置於其中之熱鐵片上。燃以成氣。通入玻璃器中使凝成硫酸。俟其燃盡，再通入空氣。再燃之使其達一定濃度。氏稱此酸曰 *oil of vitriol made by the bell*，以別於當時由硫酸鐵所製得者。因其生成量大，故其價格舊法爲每盎斯二仙令六便士者，至此而降爲每磅二仙令矣。至一七四六年，洛巴克博士 (Dr. Roebuck of Birmingham) 立鉛室法，而更進一步。氏所立者，爲六尺方形之鉛室。其後，是法廣行於各地。室之容積亦漸增加。一七七二年，更有新式者現。其圓形之鉛室，凡七十一室，徑六尺，高亦如之。

法國之硫酸製造，亦始於同時，由哈爾幹 (Holker) 氏於一六六〇年創立。至一七七四年，福

利 (De la Folie) 氏通入蒸汽於燃硫室中，而更爲鉛室法之一大進步。一七九三年，克雷蒙 (Clément) 及第查姆斯 (Desormes) 二氏更發見空氣連續輸入，則更省硝石之量。且更證明二硫化硫之氧化，實取給於空氣硝石之功，不過在空氣與二硫化硫間，作一居間者耳。斯說也，實建立硫酸製造理論之基礎者也。然當時之取此連續輸入空氣法者，無人。蓋以種種困難，不克實行故也。至一八〇七年，始克實行，而蒸汽之輸入實始於一八一三年或一八一四年。硫酸製造至一八二〇年始現於德國。

十九世紀以後，織物工業，肥皂工業，逐漸發達。鹼之需要日增。至一七九一年，路布蘭法出，而硫酸之需要急增。製造之規模益大。在昔原料專恃於硫者，乃有欲代以硫鐵礦之勢。一七九三年，法國之第阿鐵古斯 (D'Arignus) 氏，一八一三年，英國之喜爾 (Hill) 氏，均曾作試驗。顧當時硫價尚低，故尚未發達。至一八三八年，意大利之硫黃公賣法實行。硫價暴騰。於是硫鐵礦之使用乃急劇發展。英國之製造業者，即棄硫而用硫鐵礦。一八三六年，法國之以硫鐵礦爲原料之工場，始行設立。一八四〇年，而德國亦改用硫鐵礦矣。其後煉礦爐之煙害問題日甚，於是廢氣製酸之法出。一八五九年，

屋刻廠 (O'Kerhütte) 始實地施行。是後，即逐漸普及於各地。至一八八五年，鋅礦之廢氣亦爲製酸之原料。至於鉛室，前時以錐接之法不善，鉛室之容積不能任意擴充。一八三八年，對巴賽納斯氏 (Desbassaynes de Richmond) 始以氫氧焰錐接鉛板而不復恃錐藥。於是鉛室之構造更得一進步。鉛室之容積因得增大。十九世紀末葉，人造肥料及硫酸銨之製造大盛，而硫酸之需要益增。一八二七年給呂薩克 (Gay-Lussac) 氏，鑒於氧化氮之逸散，而倡收回收法。其裝置曰回收塔。一八四四年以後實施於各地。卽以其名名塔曰給氏塔 (Gay-Lussac tower)。一八五九年格拉味 (John Glover) 氏更創一器以脫給氏塔酸中所含之氮。此二塔成，於是硫酸製造中，二氧化氮始成一循環。硝石之需量更減。爲鉛室之一大進步。一八九一年龍格 (Lunge) 氏更創立龍氏塔 (Lunge tower)，以代鉛室之用。鉛室法自創興以來，經幾許之改革研究，至此始達完善之境。

以上所述者爲硫酸之鉛室法，鉛室法以外，別開一途徑者，卽接觸法也。灼熱之鉑能使二氧化硫與氧接合，而爲三氧化硫。不特於二氧化氮之存在。此事實實爲英人台維 (Sir Humphrey Davy) 氏於一八一七年所發見。至一八六五年溫克勒 (Clemens Winkler) 氏大加研究，而入於



工業製造之境。其後克尼希(Dr. Rudolf Knietsch)氏於拔地沙工廠(Badisch-Anilin und Soda Fabrik Ludwigshafen)完成鉑接觸法之研究，而製出三氧化硫，及發煙硫酸，以供染料製造之應用。而 Verein Chemische Fabriken Mannheim 工廠更以氧化鐵為接觸劑，而實地製造。自接觸法成，一時期望極殷，以為鉛室法當自此絕跡，而孰知竟不然。二者，在今日尤有並驅之勢。蓋接觸法中，困難甚多，而進步不能如意。反是蒸濃方法，日益改良。故除特別之用途，必求其極純，必求其極濃者以外，大都以鉛室酸之用途為廣。而鉛室法受接觸法之激刺，近時亦為長足之進步。法國之彭克(Benker) 式，曼爾(Meyer) 氏之切線式，涅登甫爾(Niendenfuhr) 氏之高壓式，拍脫孫氏(Peterson)之調整式，Mills-Pakard之水冷式等，相繼而起。舊時鉛室中每立方呎中，僅能製造  $50^{\circ}\text{Bé}$  酸三至四尅者，現時已增至十二至十四尅。而水冷式者，竟能得十八至二十二尅。進步之大，誠可驚也。歐洲大戰興後，火藥之需要狂增。於是各國皆競製硫酸，以製造火藥。於是接觸法更大其規模，增其效率。鉛室法中則廢硝石而氧化錒精之口，以為用。或則取石膏為原料，或則收回其逸散酸霧，以增其效率。凡此種種進步，皆由大戰而得者也。

以上所述之歷史，上溯於紀元以前，近達於大戰以後，蓋數千年來之發達途徑也。吾人果稍爲劃分，即可約爲四期如左：

第一期 自第八世紀至第十五世紀。其製法自煉金術者以明礬爲原料，而至以硫黃或硫化鐵爲原料。

第二期 自第十五世紀至第十八世紀。其製法自玻璃製法至鉛室法之確立。

第三期 自十八世紀至十九世紀。其製法有給呂薩克塔與格拉味塔之發明，使二氧化氮循環於硫酸製造中。

第四期 爲最近之二十世紀。其製法有接觸法之發明。於硫酸製造上，開一新方面。而鉛室法因競爭故，而亦得一長足之進步。

## 第二節 硫酸在工業上之地位

硫酸在工業上之用途甚廣，多種製造皆需用之。其對於肥料之製造，火藥之製造，鹽酸及硝酸

之製造，石油之精製，有機物之製造等，所需之量，每年消耗之額，誠甚大也；其中所需之稀酸多仰給於鉛室法，而六十六度以上之強酸，則多取之於接觸法。

工業上硫酸之種類約如下述：

(一) 鉛室硫酸 (chamber acid) 此酸得於鉛室法之室底，其濃度為薄氏五十三度，約含硫酸百分之六十六·六。

(二) 格氏塔硫酸 (Glover acid) 係得於鉛室法之格氏塔下者，其濃度約為薄氏六十六度，約含硫酸百分之七七·七。

(三) 六十六度硫酸 (66 acid) 係由鉛室法硫酸所蒸得之純濃硫酸，其濃度為薄氏六十六度，約含硫酸百分之九三·二。

(四) 九十八成硫酸 係由接觸法所得之濃酸，含有硫酸百分之九八，其純度通常皆甚高。

(五) 發煙硫酸 (oleum or fuming acid) 係由接觸法所得之強酸，含有硫酸百分之一〇〇，且含有游離之三氧化硫。溫度略高，所含之三氧化硫即揮發成煙狀，故得發煙硫酸之名，當接

觸法未發明以前，此酸乃自硫酸鹽「如硫酸鐵」蒸溜而來。

(六) 礬油即粗製硫酸 (oil of vitriol) 往時鍊金家由綠礬 (vitriol) 製得之。今則六十六度之濃硫酸，含有  $H_2SO_4 \cdot SO_2$  之成分者，亦得以是名詞稱之。

### 第二節 硫酸之性質

硫酸為油狀液體，無色無臭，由三氧化硫（八一·六三）與水（一八·三七）化合而成；茲將其重要之性質分述於次：

(一) 比重 硫酸之比重大大於水之比重，約為一·八三八四。加水於硫酸，則發熱而其容積縮小；縮小後之容積，恆小於二者未混合前二者容積之和，故其比重增加，可至一·八四一五。因其容積縮小，故其所含水分之成分與容積之關係甚為複雜，其成分與比重之關係亦極複雜，必須一一測驗，或借鑑於已知之表，然後始能決定之。工業上測酸之濃度所用之比重計有兩種：一為薄 (Baumé) 氏計，略號為  $B_s$ ，多用於歐洲及美國；一為屈 (Twadell) 氏計，略號為  $T_w$ ，多用於英

國二者之關係如次：

$$d = 1 + 0.005 \times T_w = \frac{144.3}{144.3 - B_6}$$

$d$  = 比重 (百度計)

硫酸之比重對於各種不純物之影響甚大，其中二氧化硫、氮之氧化物、硫酸鉛等為主要之不純物，其影響甚著。而其他鐵鹽、鋁鹽、鈦鹽，亦頗有影響。左表所列，為常壓下，攝氏十五至十六度間，二氧化硫與硫酸比重之關係。

硫酸比重	一、七五三	一、六二六	一、四五六	一、二五七	一、一五一	一、〇六七
二氧化硫之比重%	二〇·八三	二五·一七	二九·八七	三〇·五二	三一·八二	三四·一八

(二) 稀釋 以硫酸加於水中，俟其冷後，容積已小於二者固有容積之和，此種收縮，隨其濃度而異。溶液中含有硫酸百分之九七·七時，即溶液含有百分之七九·七之三氧化硫時，收縮最大。而三氧化硫之量漸增。至硫酸液中含有百分之六十時，即全溶液中含有百分之九二·六五之

三氧化硫時，又得一收縮之極大點。硫酸之於水，其關係不僅為溶解，實成組成加水物。故其加水時，與收縮同時而發強熱。其發熱也，曲線上升至漸，百分之六一·二五硫酸時，為三九卡洛利。而至百分之二〇〇硫酸時，為一九三卡。而含有百分之二之三氧化硫時，為一九九卡。而於百分之一〇〇之游離三氧化硫時，為四八六卡。即硫酸愈濃，稀釋所生之熱亦愈大。由其發熱，故濃酸與水之混和，必須注意。而尤要者，注酸於水中，切不可注水於酸。由克尼希氏之研究發熱量如左表所列。

SO <sub>3</sub> %	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> %	Cal
67	82.08	93
68	83.30	98
69	84.03	103
70	85.75	108
71	86.98	113
72	88.20	119
73	89.43	126
74	90.65	133
75	91.88	139
76	93.10	146
77	94.33	152
78	95.55	160
79	96.78	168
80	98.00	178
81	99.23	188
81.63	100.00	193

SO <sub>3</sub> %	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> %	Cal
50	61.25	39
51	62.48	41
52	63.70	44
53	64.93	46.5
54	66.15	49
55	67.38	51.5
56	68.60	54
57	69.83	57
58	71.05	59.5
59	72.28	62
60	73.50	65
61	74.73	68
62	75.95	72
63	77.18	75
64	78.40	79
65	79.63	83.5
66	80.85	88

硫酸與水之作用親和力極強，故在空氣中能吸收空氣中之水分。常利用以作乾燥劑，而與別種物質相遇。能奪取其水分，使物質分解，有機物則因而碳化。如澱粉、糖、木材、紙等皆由濃硫酸而碳化。

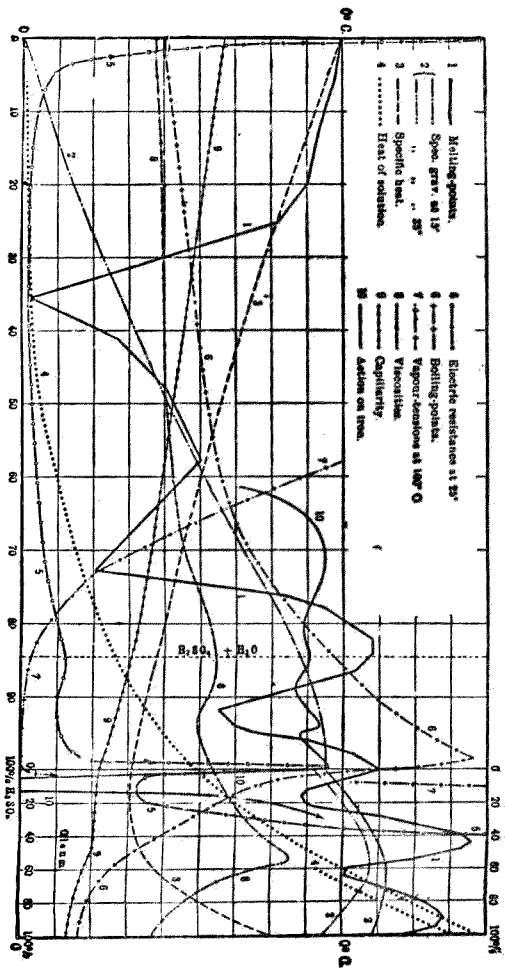
硫酸與水遇，能發熱，而與雪遇在一定比間，反至降熱。此一定比者，即一分之硫酸與一·二五分之雪相和時，始為降冷。雪少於此，則仍生熱。

(三) 沸點 硫酸沸於攝氏二百七十度。同時分解：一部分之三氧化硫與蒸汽同升，而剩餘之酸，則轉為更弱。沸點亦隨此蒸發而漸升，至含硫酸百分之九十八而達大極。(含有百分之八十之三氧化硫)其時，不再分解。反是，稀硫酸沸騰時，酸則漸濃。而沸點亦漸升，至百分之九十八而為大極。其時之溫度為攝氏三百十七度。在此溫度以下之沸點，則蒸發者為水與稀酸。在此點以上時，則所蒸出者為三氧化硫。唯於此點所蒸發者乃為一定成分之酸。而在此點之酸，比重曲線為大極，收縮曲線則為小極。

(四) 冰點 硫酸凝於攝氏零度，為葉狀結晶；而熔於 $10.5$ 度。然硫酸與水之關係甚為複雜，以種種成分而成各種之含水物。其中，曾游離而知者，一為 $2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，即 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$ ，為透明結晶；熔於攝氏三十五度。一為 $\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，即 $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，為油狀液體；凝於攝氏零度。其一為 $\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，即 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，為六角錐體結晶；熔於攝氏八度。其一為 $\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，即 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，熔點為零下二十五度。其一為 $\text{SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，即 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，為白色結晶，溶於攝氏零下七十度。故硫酸之冰點隨其濃度而異。



(五) 克尼希氏曲線 克尼希氏研究硫酸之性質，表以曲線，匯而成圖，以示硫酸之性質。曲線 1 示以——者示其熔點。循線以察，即知隨  $\text{SO}_3$  之增而有多數大極小極於其間。



第一圖 克尼希氏曲線

線曲 2 示以——者示攝氏十五度之比重。循線以察，則見含硫酸百分之一。○○時，有一小極，而於九八·三時，比重最高。

示以——者為攝氏三十五度之比重。

曲線 3 示以——者為其比熱。

曲線 4 示以……者為其溶解熱。

曲線 5 示以○—○—○者為其攝氏二十五度時之電抗。

曲線 6 示以——者為其沸點。循線以察，即見含硫酸百分之九十八·三時，有一大極，為三百三十度。

曲線 7 示以++++者，示其攝氏百度時之蒸氣張力。

曲線 8 示以○·○·○·○者，示其稠度，而以流出時間表之者。

曲線 9 示以——者，示其毛細管作用。

曲線 10 示以——者，示其對鐵之作用。

由此曲線以綜合研究，則知百分之九十七至九十八之硫酸有特別之性質：為臨界濃度，沸點最高，蒸氣壓力為零，比重最高，電抗則急增至百分之一〇〇而為大極，對於鐵之作用則漸減。故此曲線，實足以示此臨界濃度之性質，而於接觸法有重大關係者也。

(六) 硫酸對金屬之作用 硫酸對金屬之作用有二：其一為發生氫，如鋅、錳、鎂、鐵、鈷、鎳等。浸以稀酸，即發生氫，而成硫酸鹽。酸如濃厚，作用反弱。最初亦發生少許之氣泡，不久即中止。如再加以熱，即發生二氧化硫。同時液中成為硫酸鹽。而對於銅、銻、銻、錫、鉛、銀，則稀酸無作用。即為濃酸，亦須加熱，發生二氧化硫。對於金、鉑、鈾等貴金屬，則不能侵蝕。然由康樂 (Conroy) 氏之研究，鉑於常溫下，雖不受硫酸作用。熱諸攝氏二百度，即見侵蝕。達二百五十度而益著。而由台勒賓 (Delepine) 氏之研究，則在攝氏三百三十八度之沸酸中，一時間一平方呎上，能溶去  $0.01$  克。一般有氧化劑存在時，則作用益進。有還元劑存在時，則作用即弱。

(七) 硫酸對鐵之作用 鑄鐵為工業上廣用材料之一。故其關係，係於化學工業者，甚大。強硫酸對於鑄鐵，如無空氣之接觸，則無論冷熱，皆無作用。故鑄鐵器皿，頗能耐用。然酸如稀薄，作用反

進，是不可不知也。由龍格之研究，在常溫下遮斷空氣，則  $50^{\circ}\text{Bé}$  以下之酸亦頗能耐。達攝氏百度，則作用進行。 $66^{\circ}\text{Bé}$  之酸，則溫度之影響甚少。 $60^{\circ}\text{Bé}$  酸為一·五倍。 $50^{\circ}\text{Bé}$  酸為三倍，而在沸酸中，則  $66^{\circ}\text{Bé}$  酸（沸點攝氏二百九十五度）比諸百度時作用為強。而工業用酸，含有少許之亞硫酸者，作用更烈。 $60^{\circ}\text{Bé}$  酸（沸點攝氏二百度），比諸百度時，作用之力，約為一〇——二〇倍。平均則為十四倍。而  $50^{\circ}\text{Bé}$  酸（沸點攝氏百四十七度）作用之力比諸二百度之  $60^{\circ}\text{Bé}$  酸反為更弱。約為百分之七十五，而且純酸與工業用酸無甚區別。龍格氏就百分之九九·五硫酸，於遮斷空氣之條件下，試驗各種金屬之耐久力如下表所列。

損失重量 %		損失重量 1 dm 之克數		
金屬	6 日間 $20^{\circ}\text{C}$	2 時間 $100^{\circ}\text{C}$	6 日間 $20^{\circ}\text{C}$	2 時間 $100^{\circ}\text{C}$
鑄鐵	0.041	0.071	0.062	0.105
鍛鐵	0.175	0.313	0.056	0.095

銅	2.63	— (1)	1.115	—
鉛	3.48	3.65	1.790	1.847

注(1)銅在攝氏10°C時損失已極大

(八) 硫酸對鉛之作用 由龍格氏之研究所調查者如次：

1. 在溫熱時，杜絕空氣，對於亞硝基硫酸，頗有耐力。含有銻之鉛及硬鉛，比諸純鉛為強。
2. 亞硝基硫酸比諸純酸更強。比重一·七二至一·七三之亞硝基硫酸作用於鉛時，表面生硫酸鉛之外皮，故其作用不甚。酸稀則作用反著。

3. 亞硝基硫酸之作用於流通空氣中，常大於遮斷空氣時。

4. 鉛以純鉛之抗力為強。含銻百分之〇·〇四四時，即為大害。

5. 鉛之侵蝕程度，與氫之發生程度為正比。

6. 純鉛熱於濃硫酸中，達攝氏二百二十度，所發生之氣體甚少。達二百六十度即發泡甚盛。

而溶解；同時發生二氧化硫之臭氣，且游離硫黃，而使溫度上升於二百七十五度。含有百分之〇·二之銅者，於二百六十度時，即發生氣體，至三百十度而甚，即徐徐溶解。含有百分之一之銻者，於百七十五度時，即發生氣體。至二百二十五度而甚劇。達二百七十五度至二百八十度時，急行溶解。

7. 工業的一水硫酸，其侵蝕鉛之力，比諸強硫酸為強。百分之九八·八五之酸，比諸九六·五者，約強十三倍半。

8. 發煙稀酸比諸強硫酸之作用為強。含有百分之二十之 $\text{SO}_2$ 之硫酸，比諸強硫酸約為三十二倍。然含有量更大於此者，則由鉛上生硫酸鉛之層，以作被護，故作用反減。

鉛為硫酸製造及其他化學工業常用以作耐酸材料者。故其對酸之抗力性質，頗為重要者也。

(九) 硫酸鉛之溶解 硫酸鉛有濃硫酸中能溶解。百分之九五·六之硫酸一百克，能溶〇·〇三九克之硫酸鉛。而八六·〇之硫酸，能溶〇·〇一一克。六三·四之硫酸能溶〇·〇〇三克之硫酸鉛。硫酸愈稀，溶解愈少。至百分之二之稀硫酸，幾不能溶解。故含有硫酸鉛之硫酸，加水稀

釋時，鉛即爲白雲狀以澱出酸外。

#### 第四節 硫酸之構造

構造式者所以示物質之內容，而明其作用之所由與者也。由下列三種理由，硫酸之構造可示以  $\text{SO}_2(\text{OH})_2$ 。

(一) 氯氣作用於濃硫酸時，生氯磺酸 (chloro-sulphonic acid)  $\text{Cl}-\text{HSO}_3$  即硫酸中之 1 OH 爲氯所置換，而以五氯化磷作用於硫酸，能置換硫酸之二 OH 而爲  $\text{Cl}-\text{SO}_2-\text{Cl}$ 。此兩種物質溶於水中，則復生硫酸。氯以外之元素或基亦能置換此二 OH。此 OH 既能分別置換，或同時置換。故硫酸中，嘗當有二 OH 基。

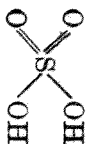
(二) 亞硫酸只能成一種之化合物。此則不然。故在硫酸分子之二 OH 對於其他原子團，當以對稱位置而存在。

(三) 碳氫之一價原子團。  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$  等能代入  $\text{ClHSO}_3$  及  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  之氯原子而

得一種之化合物。例如  $C_2H_6$  代入  $CH_3SO_3$  而得  $C_2H_6SO_2OH$  代入  $SO_2Cl_2$  而得  $(C_2H_5)_2SO_2$ 。然此二物可自其硫化物氧化而成，即由  $C_2H_6SH$  氧化而得  $C_2H_5SO_2OH$ 。由  $(C_2H_5)_2S$  氧化而得  $(C_2H_5)_2SO_2$ 。由此氧化而成之事實，可知此碳氫原子團必直接接於 S，更以推知硫酸中之 OH 亦必直接於 S，故硫酸之構造式當為  $HO-SO_2-OH$ 。

然  $SO_2$  之構造如何，吾人尙未推論。硫之原子價可有二價四價六價，故其構造可有下列各式。即

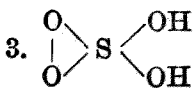
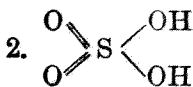
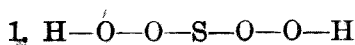
由六氟化硫示吾人以硫酸鹽中之 S 為六價。故此三式當取第二式而硫酸之構造，為



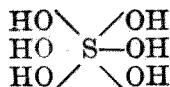
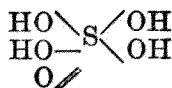
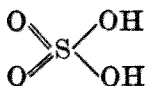
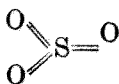
雖然，吾人之所謂構造式者，特推論而假定之者耳。分子中之真

正構造如何，固非吾人所能確知也。 $SO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $H_2SO_4 \cdot H_2O$ ,

$H_2SO_4 \cdot 2H_2O$  等常以下式表之。



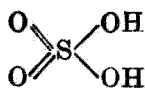




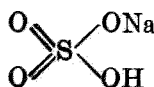
在此四式中，3與4尚非確立。蓋OH之基既增，則其酸增為四價及六價。而硫酸初不因含水如何，增減其價，恆為二價。是則非此式之所能說明矣。

硫酸與金屬或其氧化物、氫氧化物相遇時，金屬原子即代入酸內而成為鹽。因其含有兩OH也。故其鹽可有兩式，一則兩H均為金屬所代入，一則僅一H為金屬所代入。今以鈉與硫酸為例，而以示之。即

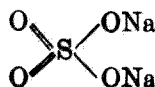
1. 硫酸



2. 酸式鹽



3. 正式鹽



故此構造式對於普通之鹽類生成，及酸式鹽之存在，皆能說明者也。

## 第五節 硫酸之製造

**原料** 硫酸製造之第一部工程，為二氧化硫之製造。在昔多用硫黃為原料，燃之以成二氧化硫，其後，改用硫鐵礦。自煉礦工業發達而硫化物礦石所生之廢氣，亦為硫酸之原料。故硫酸之重要原料凡三。即自然硫、硫鐵礦及煉礦爐之廢氣，是也。今分述如次。

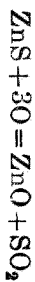
(一) 硫黃 粗製硫黃之用於硫酸製造者，大約為二種。一則火山地方所產者，如意大利之西西里島所產者。一則地層中之硫酸鈣由含碳物之還元而得者。西西里島為世界之最大硫黃產

地。掘得後熔而蒸之，以入市場。

(二) 硫鐵礦 硫鐵礦一稱黃鐵礦。作金黃色。純粹者含硫量為百分之五十三。為一切硫化金屬中，含硫最高者。硫鐵礦中尚含有鉛、鋅、銅、砷、硒等不純物。由此不純物之存在，一方面既使硫之含量減低，一方面且使生成之氣體，因以不純。為硫酸製造上之一損失。如其含銅稍高，則為有利。因其餘渣，可為製銅原料也。

(三) 廢氣 硫化物之礦石如硫化鋅、硫化銅等製煉時，即發生多量之二氧化硫。果任其逸散於空氣中，則附近之動植物皆受其害。集以利用，而為硫酸之原料。

硫化鋅礦亦曰閃鋅礦 (zinc blende)。燃燒時即變為氧化鋅。

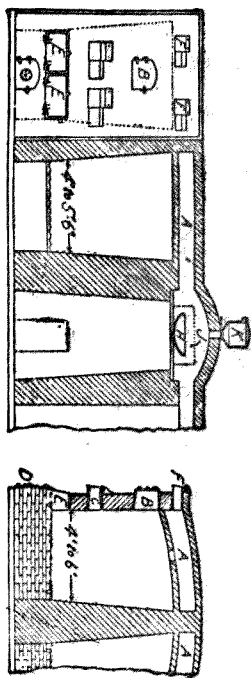


然溫度須高，約攝氏九百度至千度。否則生硫酸鋅而減少二氧化硫之發生量。閃鋅礦之含硫量甚低。約為百分之三十三。而工業上所用者，往往只百分之二十而已。不能以自熱維持燃燒，往時皆於反射爐中燒之。然爐氣與礦石所發生者同出，所得廢氣中含量甚低，不適於鉛室法。近時乃改用

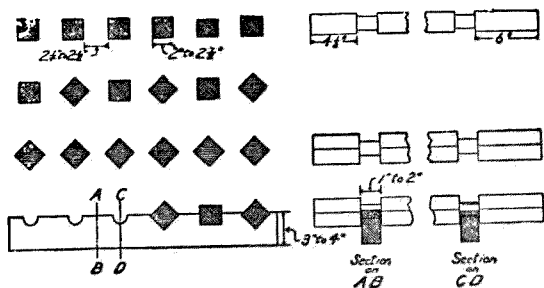
隔火爐。使爐中之燃燒生成之氣體，不混入礦石所發生之氣體。而得百分之七至八之二氧化硫（容量）。

硫化銅之黃銅礦（copper pyrite）硫化鉛之方鉛礦（galena）之製煉時，其廢氣亦常用以製造硫酸。

燃礦爐 燃礦爐者所以燃硫鐵礦或硫黃發生二氧化硫者也。其以硫鐵礦為原料者，在燃燒之前，必須加以打碎、篩去粉末，以別種爐燃之。爐之構造如第二圖所示，甚為簡單。頂為雙層之拱頂，



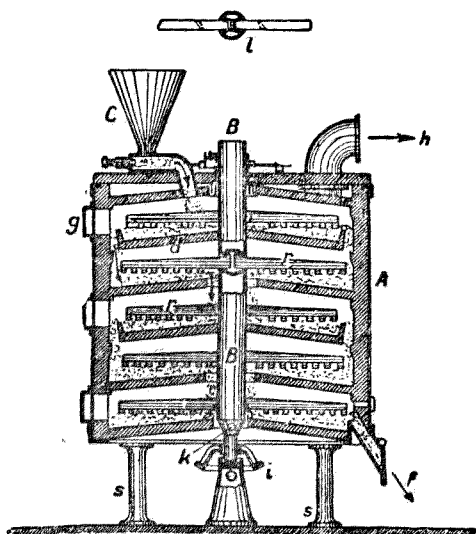
第二圖 英國式燃礦爐



第三圖 爐格之構造及排列

卜層所燃得之氣體。即自 A 上通。D 為灰門。上有七孔。孔徑一吋，由其開閉，得以調節入爐空氣。E 門所以轉動爐格。C 門所以攪拌爐內之礦石。B 為加入礦石之門。F 門者，所以掃清上煙道者也。各爐廣約四呎至五呎半。深約四至六呎。各爐並立。多為兩行。各爐所出之氣體至頂上 A 而共通流出，以入於鉛室。爐之火格由多數鐵條所成。其形狀如第三圖右側所示。第三圖左側所示者為其橫面。示爐之格子之排列。此種鐵條能旋轉易向。使格上所存之礦渣落於格下。因其端為四角形，故能示回轉之次數及方向。此爐曰英國式爐，用以燒塊狀之礦石。粉末之礦石必以別種之爐燒之。第四圖所示者為其一種，曰黑勒蓄夫式 (Herreshoff burner)。為高約二呎之圓筒。外被以鐵。內部製以耐火料。分為若干層。d 稍為傾斜。中央有直軸。軸上具攪拌器，以攪拌 d 上之礦石，且使其漸次下降。其時，

由此兩道而上升。第六圖所示者為威奇式 (Wedge burner) 中軸 A 甚大，足以容工人上升，攪拌臂皆各自以冷水降其熱。E F 為礦石之下落口。B 為攪拌器。C 為重塊。G 所以加入礦石於爐中者

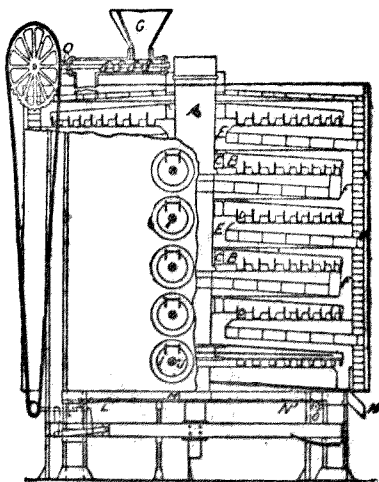


第四圖 黑韋創夫式粉礦爐

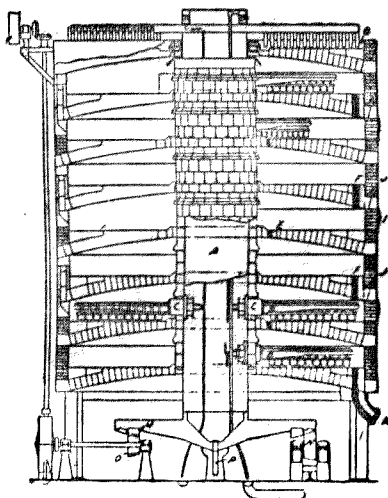
空氣自下而上礦粉自 c 加入逐漸燃燒所生成之二氧化硫自 h 排出。燒餘之礦渣則自 f 送出。B 軸中空，以空氣冷之。粉礦爐之最大缺點，即其所通出之氣體中，浮塵甚多，必須特別設備，以除去此塵。

此種之粉礦爐為式甚多。而其原理則一如上述。第五圖所示者為奧勃利恩式 (O'Brien burner)。A 為中軸。由冷空氣之上升而降冷。E F 為兩層間之相互出口，使礦石下墜。而所生成之氣體則

也。I 為修理門。J 為窺察門。H 為燃殘餘礦渣之出口。全攪拌器之旋轉，由 M 輪。



第五圖 奧勃利恩式粉礦爐



第六圖 威奇式粉礦爐

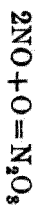
以上兩式為粉礦爐之最進步者。而對於閃鋅礦等特別礦石，猶須特式之爐，今姑從略。

以此所得之二氧化硫，再使氧化而成三氧化硫。溶於水中，即得硫酸。此氧化之法，在舊法，以氮之氧化物為接觸劑，於鉛室中行之，故曰鉛室法 (Chamber process)。而以白金或氧化鐵為接觸

劑不用鉛室之新法者，曰接觸法 (contact process)。此二法雖同由接觸，因其所用接觸劑不同，原理亦自不同，今分別述之，先鉛室法而後接觸法。

**鉛室法之理論** 燃爐所得之氣體爲二氧化硫。欲以成硫酸，必先有以氧化之。所以供此氧化者，固爲空氣中之氧；而所以促成此氧化者，實爲氮之氧化物。在昔，製造中之加入硝石，固未嘗明硝石之作用。理論上，知硝石所生氣體爲一種接觸作用者，實爲克雷蒙 (Clement) 及第查姆斯 (Dormes) 二氏曾於硫酸歷史中述及之矣。

至一八三五年畢齊聖烏 (J. J. Berzelius) 及維爾柏 (Werber) 兩氏立一說，謂三氧化二氮與氧化氮爲循環作用。其理論曰，氧化氮與空氣之氧化合而爲三氧二氮。此三氧二氮與二氧化硫相化合而生三氧化硫。同時與水合而成硫酸，再還元而爲氧化氮，復與空氣相作用。由此反復作用。能以少量之氮之氧化物，而生多量之硫酸，以式示之。





至一八四四年柏立各脫 (E. M. Peligot) 氏更易其說，謂爲氧化氮及二氧化氮之循環作用。其說曰：氧化氮由空氣而氧化爲二氧化氮，二氧化氮則氧化二氧化硫以生硫酸，而復還元爲氧化氮，以式示之。



凡此諸說，雖其所以說明者各異，而其認硫酸生成之前，二氧化硫曾作用於氮之氧化物，則一也。迄於近年，則認此作用實生一種之中間物；特此中間物在鉛室中，隨生成隨即分解，不能游離以得耳。迪浮 (E. Divers) 氏 (一九一一年) 認此中間物爲  $\text{H}_2\text{N}_2\text{SO}_6$ 。拉歇希 (F. Raschig) 氏認爲  $\text{H}_2\text{NSO}_6$ 。其他蘇來爾 (Sorel) 氏龍格 (Lunge) 氏皆認此中間物之生成。而一八一二年台維 (H. Davy) 氏亦認此中間物之存在。謂爲  $\text{HNSO}_5$ 。今述其理論一二如次。



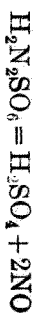
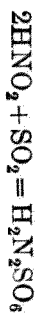
者硫酸與三氧化二氮在水分不足之鉛室中極易生成，常爲結晶以現於鉛室，稱鉛室結晶 (chamber crystal)。以水分解則生硫酸。通常鉛室酸之爲薄氏五十度者，含水分極

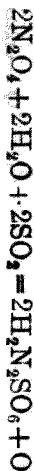
多，故不能存在於此酸中。故其在鉛室之化學變化可以下式表之。



在鉛室溫度時，此三氧化二氮皆因熱解離，為 $\text{NO}_2 + \text{NO}$ 。而其化學作用，全如硝酸。鉛室中以無色者，只有氧化氮存在之故也。

由迪浮 (E. Divers) 氏之說，則二氧化硫與亞硝酸直接作用而生 $\text{H}_2\text{N}_2\text{SO}_6$ ，立即分解而為硫酸，及氧化氮，氧化氮即作用於空氣中之氧復為二氧化氮。更與二氧化硫及水作用而生 $\text{H}_2\text{N}_2\text{SO}_6$ ，再生硫酸而為一循環。以式示之。





由拉歇希 (Raschig) 氏之說，二氧化硫，三氧化氮，及水分三者先作用爲  $\text{SO}_2 \angle \text{NO}$ ，即轉爲  $\text{SO}_2 \angle \text{NO}(\text{OH})$  分解而爲硫酸。



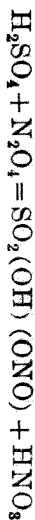
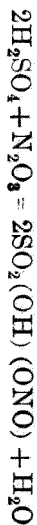
由上各說中間生成物之反應雖有不同，中間物皆不安定物，隨即分解以達最後之安定生成物之硫酸，則一也。硫酸在鉛室內，即凝縮爲液體，出於反應之氣體系以外，不復再與反應相涉。

鉛室之作用完成，須一定之時間。欲促進其反應，必使各氣體之混合完全，而凝縮表面亦須大。故在格拉味塔中，其作用比鉛室爲強。同容積上，約有十倍。而在鉛室之最後一室，因二氧化硫之稀薄，故其作用更爲困難。欲此變化進行，尤須有適當之硝酸。硝酸不足時，二氧化硫之氧化即不能進行；而氧化氮之氧化亦因以中止，即直入於給氏塔中矣。故氮氧化物之量愈多，則反應愈爲促進，而生產量增大。然而一方面鉛室之損害甚大，而且給氏塔之作用不完全時，則硝酸之損失亦大矣。廢氣中當含有游離氧百分之五至七（容量），而且氧化氮當全部氧化爲三氧化氮。

硫酸生成之變化爲發熱性反應，生成一尅之硫酸，所用之水分如爲水者即發六〇〇至八〇〇卡。如用蒸氣時，即發生八〇〇至九〇〇卡。因此之故，反應上所用之水分，宜以水加入。使第一室之溫度不超過攝氏九十度。於是鉛之腐蝕極少，而鉛室之凝縮亦良。而最後之鉛室宜在四十度以下，故以人工降下之。且水分之加入，亦宜調節。使第一鉛室所生之酸，不超過薄氏計五十五度。而最後鉛室所生成者，不弱於四十五度。鉛室內之酸過強時，能溶解亞硝基硫酸，使鉛腐蝕，而其過稀時，則能溶解硝酸。是不可不知也。

**氮化氮之循環** 由此理論，可知氮化氮在硫酸製造中，無與於最後生成物之硫酸。故其與二氧化硫酸同入鉛室中者，隨化學作用之進行，二氧化硫之大部分轉爲硫酸以後，即與廢氣同出於鉛室之外，而全部消失矣。使不能收回以再用者，則入室之二氧化硫皆須供給以新鮮之硝酸，所耗之硝石甚多。雖於理論上，無甚關係，而於工業之經濟，則爲莫大之損失。故氮之收回方法，實鉛室法上之重大問題。完成此氮之循環者，實給呂薩克氏與格拉味氏。今其裝置即以其人名曰給氏塔，與格氏塔。於硫酸之歷史中曾詳及之矣。給氏塔者，吸收氮之氧化物者也。而格氏塔者，即取此含氮之

硫酸而使之脫氮而回爲氮之氧化物，以更入於鉛室中，再加入化學系中以完成其接觸作用者也。收回此氮之氧化物，在昔頗多計劃，而成功者，實始於給呂薩克氏，以濃硫酸爲吸收劑，而於塔中之。因其以硫酸爲吸收劑，故氮之氧化物與硫酸間之關係頗爲重要性質之一。自克雷蒙第查姆斯氏以來，道爾敦 (Dalton) 台維 (Davy) 畢齊里烏 (Berzelius) 給呂薩克 (Gay-Lussac) 亨利 (W. Henry) 敢爾梯 (Gautier de Claulry) 撥羅伏台 (De la Provoetaya) 夸涅 (Koene) 威爾趨恩 (Welzien) 里勃林 (Rebling) 茂勒 (Müller) 諸氏，均效力於此。顧其所得，至今不過有歷史上之價值而已。近世之研究，實始於威柏 (R. Weber) 氏 溫克勒 (Cl. A. Winkler) 米莧里斯 (Michaelis) 休門 (Schuman) 龍格 (Lunge) 諸氏更相繼研究始爲明瞭。一般性質，今且弗述。只就其吸收，以方程式示之如次。



吸收此氮之氧化物之硫酸，如稀釋以水，卽再分解，復爲硫酸。



此加水收回之方法，在格氏塔未現以前，曾用此法。然因此之故，酸之蒸濃，更須燃料。其所省硝石之價，幾與蒸濃所耗燃料之價相埒。故給氏塔之功效不彰。一八四二年以後，新立之廠無復再設此塔者，即舊有之廠，設有此塔者亦相繼廢止。然而此含氮之硫酸，與二氧化硫與水蒸汽作用而能脫氮。

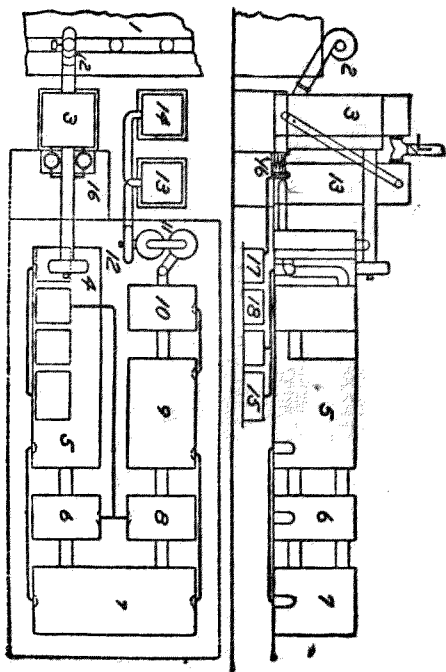


此方程式之變化，即格氏塔脫氮之原理也。因其導入爐中所來之熱氣體，一方面使落下之酸變為濃厚，一方面則起分解而生硫酸。自此脫氮之裝置成，與給氏塔相得而益彰。故完成硫酸製造中之氮氧化物之收回，為鉛室法中之大進步。

**鉛室法之裝置** 由上述二節所述，可知硫酸製造之順序矣。第一固在二氧化硫之發生。其燃

燒爐之構造，既述於前，所發生之氣體，除塵以後即導其通過硝石鍋，於此鍋中以硫酸分解硝石，或智利硝石使發生氮之氧化物，以補收回之不足。起因於反應中，機械的及化學的損失。有時，此項補

充，不用硝石釜，而以稀硝酸加於格氏塔上，使其隨硫酸滴下，以補之。用此方法者，則其全裝置中無此硝石釜也。第七圖所示者為全裝置之布置圖。1為除塵室。2為入氣管。燃得之氣體，自此管以入



第七圖 鉛室之一般裝置

格氏塔3之下部。塔中充以多孔性之耐酸物料，氣即經此氣孔而上升，而自其頂以硫酸滴下，使與氣遇。硫酸受熱而蒸發，發生蒸汽，即以供給鉛室中所需水分之一部分。達其上部，則此水分與氣體所來之二氧化硫，更與此亞碲基硫酸作用，而使其脫氮，成氧化物，混於氣體中，以入鉛室。4爲風扇，通常置於格拉味氏塔之附近。以扇氣體入於鉛室。5爲第一鉛室。通常皆甚大。因氣體之初入此室者，大部分皆於此室中起反應。全氣體之三分之一，皆於此室中轉爲硫酸。其溫度因室壁之傳導而降下，室中乃起凝聚。其所成不揮發性之酸，乃成雨狀或霧狀以下澱。通常補此水分之不足，自室頂噴入蒸汽或水分；氣體經過此室，三分之一已成硫酸後，再通入第二室7及第三室9，及其間之塔6810。此諸塔中或充以填充物，或任其空虛。自頂上加入稀酸或水分，以使潤濕，皆使其混合充分，且可使氣體之溫度下降。在此諸室之後，再有數空塔11，以降冷氣體。有時廢止此塔而以長管通之，亦足降冷其氣體之溫度。12爲扇風器，所以調節全系之通風者。13爲給氏塔。14爲第二給氏塔。以收回氣體中之氮之氧化物。通過此塔之氣體，二氧化硫既轉爲硫酸以留於鉛室中，而氮之氧化物亦復經此塔吸收廢氣，乃任其經煙囪以出於空氣。通常更置一扇風器於此。以上所述爲氣體之徑路。



系中液體之移動徑路亦屬重要者也。今述於次：第三鉛室中之二氧化硫及氧經氧化氮之作用而成爲硫酸，凝於室壁而積於室底，爲全系中所得最弱之酸。約四十八度至五十度，而亦爲全系中所得至純之酸。有時，卽自此取出，蒸濃製爲純酸，以別於普通鉛室酸。第三鉛室所得之酸通常更流入第二室。在此室中，溫度更高，所成之酸更強，與之相合而濃度亦稍增。然此室之浮塵，則多於第三室，故酸亦因之而更不純。更以入於第一室，酸亦隨此而濃度漸增，達五十二度至五十四度。此酸有時卽以之賣出，或用於廠中，或以貯於酸池15中。實則其大部分皆送於格氏塔3中，使與亞硝基硫酸混合。於塔之上層，最初因其混合而濃厚，繼則因水汽之凝入而轉稀。與燃礦爐所來之熱，二氧化硫相遇而分解。所生之氮化合物與氣體同入於鉛室。硫酸經此燃礦爐之熱氣而蒸發，漸下漸濃。達於底部，爲薄氏計五十九度至六十一度。此所得之酸是曰格氏塔酸 (Glover tower acid)。此酸中含有多量之塵埃及砷之氧化物。蓋燃氣中所含，未爲除塵室1所除盡，挾以入此塔者。塔酸之中，似當有氮之氧化物。實際則不然，幾不含有。含少量之二氧化硫。塔酸之一部分，更以升於給氏塔13之上，使其滴下，以吸收出氣中之氧化氮。自塔底所出之酸，積於酸池18中。再以回送於給氏塔，以收回

其氮之氧化物。今就全系之反應進行順序。分列其裝置於次。

一 燃礦爐

二 硝石鍋

三 除塵室

四 格氏塔

五 鉛室

六 給氏塔

七 酸之循環裝置

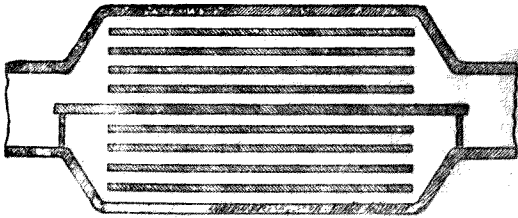
八 通風裝置

此數裝置中燃礦爐已述於前，今就未述者分敘如左。

**硝石釜** 硝石釜者，所以發生硝酸者也。已示於第二圖。K爲密閉之漏斗，以加入硫酸及智利硝石或硝石者。H爲鐵皿，置於其氣流道中。J爲門，可以移出全器。H者所用之硫酸宜稍多，使皿中之硫酸鹽，熱時爲液體，易於流出。通常多備數皿，順次用之。而最適當者，自格氏塔上加入硝酸。特附近無硝酸廠，不能廉價以得其稀酸者，則不能不用此皿也。

**除塵裝置** 燃礦爐中所來之氣體，常帶有多量之塵埃，而於粉礦爐所來者尤多。果不除去，則此塵埃，即積聚於格氏塔中，且漫及於鉛室。故於入室之前，必須經除塵之工程。在舊法多取水冷管之方法。蓋氣體因冷縮而運動遲緩，塵埃即下降也。而第八圖所示者爲除塵器之一種。於氣體之道

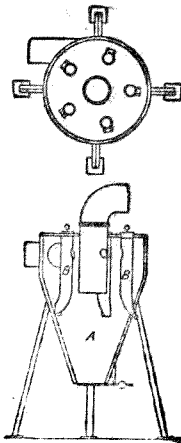
路中，有平行之隔壁。氣體經此平行壁間，塵埃即下澱。通常中央更有主壁，以分全室為兩部分。一部分可通氣，一部分關斷以掃清其積塵。第九圖所示者亦此種隔壁除塵法之一種。特其隔壁方向垂



第八圖 平行式除塵室



第九圖 垂直式除塵室



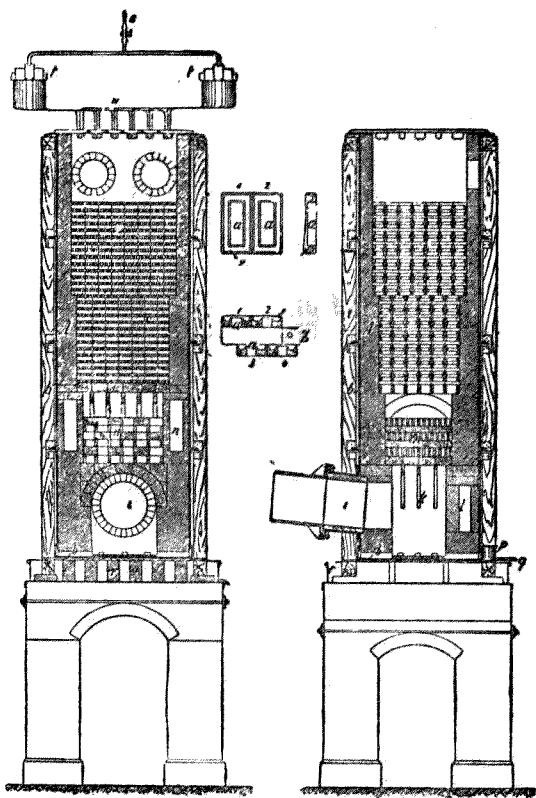
第十圖 離心式除塵器

直於氣流方向，使氣體曲折進行以出，塵埃即澱積於室中。通常亦分爲兩部：其一通氣，其一可閉以掃清其積塵。此兩裝置除塵之效甚高，然皆非完全。第十圖所示者爲離心式之除塵器。至其最有效者，爲接觸法所用之濾過器。以焦煤爲濾過劑者，當詳於接觸法中。唯塵埃之害，鉛室法實小於接觸法也。

**格氏塔** 格氏塔之構造如第十一圖所示。外部爲鉛板所製成。外具木架或鐵骨以懸張之。其形有爲四角六角八角或圓形者。中附以耐熱耐酸之材料，下厚而上薄。中充以填充物。A爲耐火耐酸之壁。b爲鉛板。f爲塔下之空氣降冷溝。h i爲氣體入口。k爲圓拱。n l爲空所。m爲磚層。p爲硫酸之積聚所，或爲皿狀底。q爲流出口。u爲滴下裝置。t t爲硫酸分配器。s爲硫酸管。1 2 3 4爲其填充物。形爲長方形，製於耐酸磚或耐酸硬陶。中有孔a，旁有γ溝。各段交互排列，使爲多孔性。燒得之氣體自h i通入圓拱k下，而上升於m。氣中所來之細塵，有時成爲泥狀，即集於此室。極易取除。酸自t t下落，經過充填物與二氧化硫作用後，下積於底部，自p q流出。氣體自頂上之圓孔以入於鉛室。

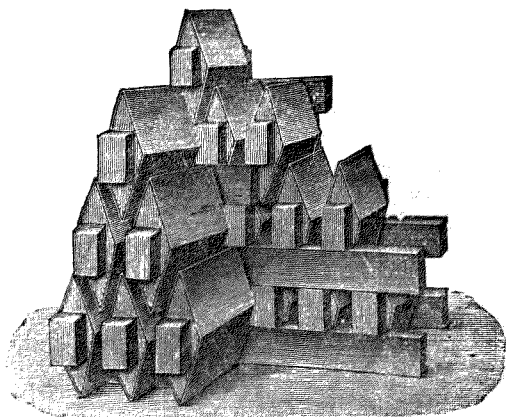
進步，則塔外之鉛皮亦已廢除；如基 (Peter S. Gilchrist) 氏式者，實輓近之一大進步也。

格氏塔之式甚多，上所述者為涅 (H. H. Niedenführ) 氏式。其他尚有各式。而近時更有一

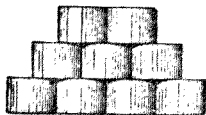
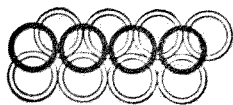


第十一圖

格氏塔



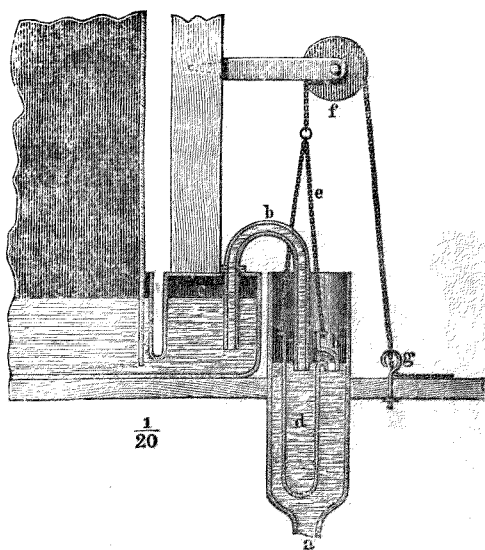
第十二圖 格氏塔之充填物(一)



第十三圖 格氏塔之充填物(二)

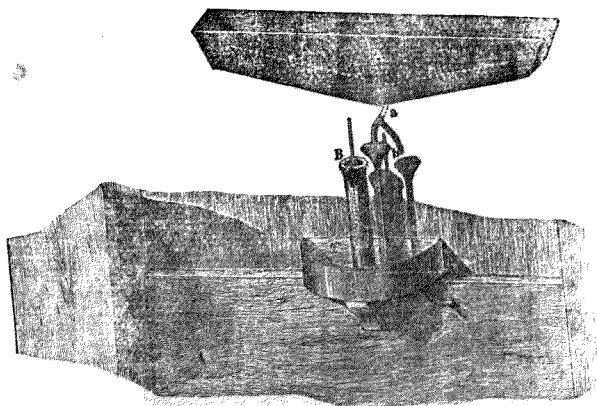
塔之填充物多用燧石，不特耐酸甚強，而亦耐熱，不易破裂，特其重量大而表面積小。往時曾用  
焦煤，焦煤耐酸，重量小而表面積大。雖為特長，然極易粉碎，致塞道路，故近時已不復用矣。石英塊亦

常用以作填充物，近時更多用耐火磚製以特形；第十二圖所示者為其一種，而環形者，亦其一也  
 (第十三圖)。



第十四圖 鉛室之出酸裝置

**鉛室** 鉛室以鉛板為材料，往時用  
 錫藥錫合，近時，則用氫氧焰以熔合之，不  
 須再加錫藥。鉛壁皆懸於木架或鐵骨上，  
 而承以皿形之底，置於架上，或磚製之基，  
 使空氣能自由流通，以降其熱。室內外之  
 交通，由鉛室酸隔絕。鉛室之形狀有為方  
 形者，有為長方形者，為式甚多；往時一般  
 室皆低，近時，皆稍高矣。更有圓形者，有為  
 切線式者，氣體以切線方向進入室中，而  
 自其中中央底部出外，鉛室中之反應，必須



第十五圖 鉛室之檢酸裝置

檢其狀態，故鉛室之構造似甚簡單，而附設之附屬物則甚多，茲略述於此。

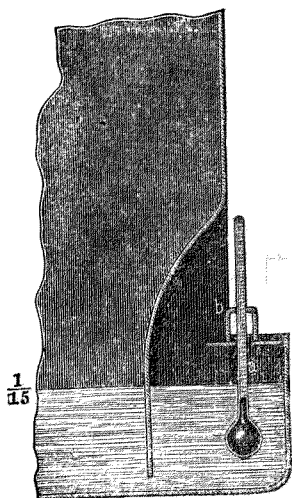
一、出酸裝置 鉛室之酸盛於室之皿底內，其出之也，可以第十四圖所示裝置，c 爲室外之鉛箱，b 爲虹吸管，固接於 c 箱，虹吸管之一端具圓筒 d。d 有旁口 h，e 爲鐵練由滑車 f m 上下之，d 管上升時，管內之液面與室內平，酸即不流出，下降 d 筒，液面底下，酸即流出於 d 筒中，更自 h 流出，以貯於外筒而 a 流出。

二、檢酸裝置 室內所凝集之酸，其濃度，含氮量，皆須時爲檢定，其裝置如第十五圖所示，A 爲鉛製之皿，附於鉛壁之內，以承室內所凝之酸，自 a 管

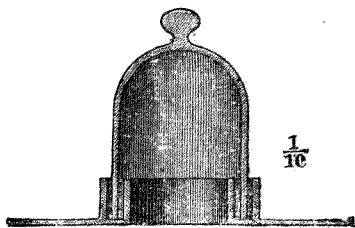


以通於室外；更流入鉛製之圓筒B，中有比重計，B之底部有旁管，曲而向上，終於喇吧口，鉛室內之酸自a流入此喇吧管，而充滿B筒，自其旁口逸出於承器c中，自c之底部之小管，再回入室內。

三、溫度計及其他 鉛室之各方，當有多數之溫度計及（第十六圖）壓力計通風計等，更於室設一窺視裝置（第十七圖）及工作門。

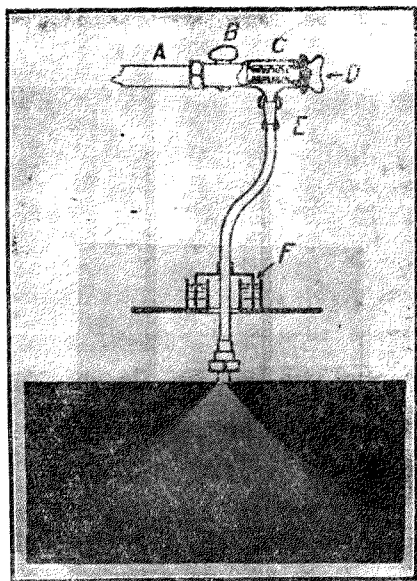


第十六圖 鉛室之檢溫裝置



第十七圖 鉛室之窺視裝置

四、水分噴入器 鉛室內所須之水分自室頂噴入，往時多用蒸汽，近則多用冷水矣。噴霧器之種類甚多，第十八圖所示者為其中之一，A為水管，B活栓，C為濾器，D為栓，E為鉛管，F為水封器，



第十八圖 鉛室之水分噴入器

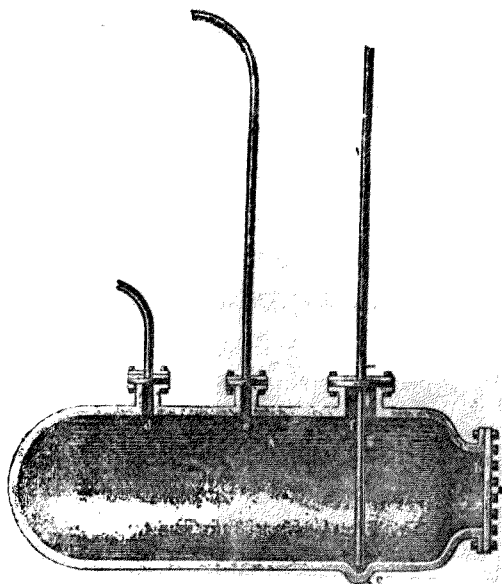
便於取離鉛室，鉛室之數，通常為二至四，而以鉛管連之。一般對一定之容量室數愈多，則反應之進行愈佳，然工費則愈大，往時對鉛室一立方呎，每二十四時間約可得酸四疋，今則已增至八至十疋；往時，鉛室之氣體進行，多恃煙突之自然通風，然因此之故，常因外界氣溫而生差異，近時多用扇風器，以一

定之速度使起一樣之運動而進行。

### 給氏塔

給氏塔之構造一如格氏塔，其填充物，往時亦多用焦煤，焦煤以高積之重量而自碎，

足以塞氣體之通路，其缺點一如格氏塔之用焦煤，且焦煤具還原性，往往使氮之氧化物還元，故亦以耐酸磚為佳，通常皆兩具連接用之。



第十九圖 酸之輸送裝置

酸之輸送 格氏塔及給氏塔中

酸皆自上而下，故硫酸之輸送，實硫酸製造中耗動力最巨之所也。通常用特別之裝置，以壓縮空氣輸送之；第十九圖所示者，此種裝置之一，因其形長圓，常稱之曰酸蛋 (acid egg)，A 為器身，於其底部有凹所 C，使器內可以全部送出，b 為工作門，以螺釘緊之，d e f 為三管，e 為厭縮空氣之入口，酸自 d 入，自 f 出，d 管上有栓，可以隨意啓閉，

以放入硫酸。

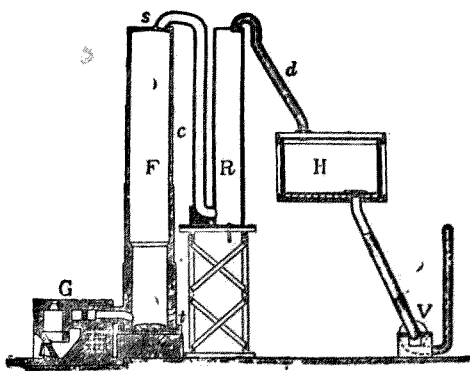
**硫酸之收得量** 製造工廠在良好狀態下，硫黃一〇〇分可得硫酸（一〇〇%）二八五分至二九五分，爲理論數之百分之九三至九六，而其以硫鐵礦或閃鋅礦爲原料者，所得者更低於此，硫酸在製造中，一部分爲霧狀，自廢氣中散失，損失固多，而其尤須注意者，則氮化物之損失也；理論上，氮之氧化物僅爲接觸作用，由格氏塔及給氏塔之收回循環，當恆存於此化學系內而無損失，即不須補充，而實際則不然，硫酸製造費中，此項損失之補充，乃占大部分，其所以然者，一部分爲機械的逸失，一部分爲化學的損失；蓋氮之氧化物，還元而爲 $\text{N}_2\text{O}$ 時，即不能吸收而損失。現今求吸收之完全，皆極力擴給氏塔之容積，且多其個數，現今之損失額，燃硫干須補充硝石一·五至三担，或濃硫酸干須硝石〇·五至一担，其費用爲酸價中之百分之四至八。

**塔法** 塔式製法，以多數之塔代鉛室，其構造一如格氏塔，以含氮硫酸自上下落，而以二氧化硫自下上升，使其硫酸之生成於塔內之液體中進行，而廢去鉛室，鉛室內之化學作用在氣體間作用，故所須容積極大，塔式則小，此法爲最新方法，似較鉛室法已進一籌，然而酸須輸升於多數塔頂，

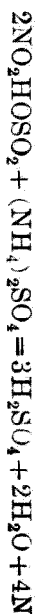
所耗動力極大，而費用甚巨，爲其缺點。

**精製及濃縮** 鉛室法，隨所用之原料，得酸之純雜不同；以硫磺及含砷甚少之硫鐵礦爲原料，可得工業的不含砷酸。原料之硫鐵礦含砷高者，砷卽爲氧化物之狀，以入於硫酸中，有時，其量達百分之〇·一，此種含砷之酸，唯可以製造人造肥料，而於食物製造，及多數工業，皆不適用。含砷硫酸必須以精製法除去之，其法將酸稀釋，爲薄氏四十五度，而自鉛塔上滴下，以硫化氫自下吹入之，砷卽爲硫化砷，澱出於酸外，硫化氫對於鉛、銅、銻、鉍等均能澱出，因其酸性甚強，故鐵則不能澱出。

鉛室酸甚稀，在格氏塔中得蒸縮至薄氏計六十度，然其所得者，含有多量之鐵及鋁，不易除去。欲得純酸，須用鉛釜以直接火熱蒸之，然其限界只能蒸縮至薄氏計六十度，濃度過此，加熱時卽侵蝕鉛釜，及耐酸材料，故欲得薄計六十六度酸者，在純酸須用鉑器，而普通者可用磁皿蒸之。鉛室酸本含有氮之氧化物，酸之濃度至百分之九十三以上時，卽能腐蝕白金，金之抵力反大於是，故於皿內更鍍金以防之，近時，鉑價甚高，故鉑器不恆用矣。然濃酸中之含氮硫酸如加硫酸銍入內，卽能分解，其作用如下式所列：



第二十圖 塔式蒸濃裝置



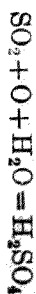
普通所須之硫酸鉍量約為百分之一至〇·五，精製以後，則其腐蝕白金之力，因以銳減。

大規模之製造以塔式為宜，如第二十圖所示，塔之外部用熔岩，高約十五呎，內部不裝入填充物，自其上部以硫酸如雨狀落下，G為發生氣爐所燃得之熱氣，自下上升，使與硫酸相過，可蒸得六十度之硫酸，而集於t，R為耐酸材料所成，自其上落下水點，H為焦煤濾過器，以濾取硫酸蒸氣，V為扇風器，所以吸出H中之廢汽者也。

小規模之製法則以瓷皿為宜，皿之直徑約二十呎，數

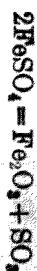
十個一列，使成階段式，以六十度硫酸自上皿加入，使其漸次流下，至下皿即得六十六度酸矣。此法甚簡，然瓷皿之破損極易，為其缺點，近時多改用廉價之硅砂玻璃或用含硅極多之鐵皿代之。硫酸之最高沸騰點為三百三十八度，其時之濃度為百分之九八·三，自稀酸蒸發所得之最高濃度點也，過此濃度以上者，蒸發時即分解矣。普通商品所謂薄氏六十六度酸者，只含百分之九十三耳，距此最高點尚差百分之五，過此極高點以上之濃酸，唯可以接觸法得之也。

**接觸法之理論** 鉛室法之製造硫酸，氮之氧化物無與於最後生成物，特居間使二氧化硫與氧結合，再與水作用以成硫酸，故其反應可以下列方程式示之：



所謂接觸法者，其根本上之元理仍如是也，特其所以促成此二氧化硫氧化以為三氧化硫者，不為氮之氧化物，而為白金及其他金屬之氧化物耳，謂為接觸，則鉛室法實亦接觸法之一也。雖然，氮之氧化物在鉛室法中，其反應，其作用，研究已臻詳盡，理論亦甚備，吾人雖未能詳及各研究之內容，然亦曾總述其結果如前；唯在此所謂接觸法中，則鉑之作用，實未能明，因其不明，假定一名以名

之。故接觸云者，實不知之別名耳。在鉛室法中，氧化與水分同時作用，故三氧化硫之階段，吾人不明，此則分別為二段，而先製成三氧化硫耳，然吾人回溯於古代煉金術者，以明礬及硫酸鐵為原料，硫酸由蒸製而得時，考其反應，灼熱明礬及硫酸鐵即分解而發生三氧化硫，在高溫時，即再分解為二氧化硫及氧。



將此所發生氣體，吸收於水或稀酸中，即得硫酸或發煙酸，其製酸也，蓋以三氧化硫為之基，與近時之接觸法相同，然唯近時之三氧化硫，則自二氧化硫製之耳。

二氧化硫與氧化合而為三氧化硫，其反應為可逆反應。



其達平衡狀態而靜止時，其反應物有下列關係：

$$\frac{\text{O}_2(\text{SO}_2)}{\text{O}_2(\text{SO}_2)\text{O}(\text{O}_2)} = K \text{ 或 } \frac{\text{O}(\text{SO}_2)}{\text{O}(\text{SO}_2)} = \sqrt{\frac{\text{O}(\text{O}_2)}{K}}$$



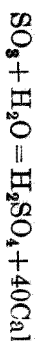
$C(SO_2)$ 者示 $SO_2$ 分子之濃度， $C(SO_2)$ 者即示其平方， $K$ 為分解係數，由溫度而變者，且依物質之化學性質須由實驗決定，由此方程式，可知此係數由反應氣體之濃度而變，於攝氏四百度時， $K$ 值甚大，漸高而漸小，換言之，在四百度時，燃成氣體中之二氧化硫，因過剩之氧之存在，即變為三氧化硫，而此過剩之氧，使變化進行，可自式上得之。

在四百度以上時，二氧化硫與氧之化合作用，甚為遲緩，實際上幾不見其進行，然以接觸劑加入時，則促進甚速，於短時間內，可達平衡。最適當之接觸劑為白金，其次為三氧化鐵、三氧化二銻、一氧化銅、硫酸鎳、硫酸鈷、五氧化二銻、二氧化硅、粘土等，均為有效物質，然而其作用之表現，較諸白金，更在高溫度，克尼希氏謂三氧化硫製造之適當溫度為四百度至四百五十度，可實用於工業的製造，接觸之作用雖不甚明，或者白金不絕的生成氧化物，復同時分解之故，而白金表面之氣體之機械的縮合作用，使二氧化硫分子與氧之分子之接觸更良，或亦其促進之一因也。

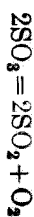
接觸法中最重要者，即保持其適當溫度，燃磺爐所來之新鮮二氧化硫與白金相遇，即反應甚盛，其反應為發熱反應，故白金因之發強熱，而其結果，則生成之三氧化硫，一部分因而分解，及三氧

化硫既生以後，反應即漸次緩慢，須長時間之接觸，方達平衡，此平衡狀態，對於收得量則甚非有利，而在四百度以下時白金之接觸作用過於緩慢，亦少效力，故實際上，宜變更其溫度。最初，白金層之溫度宜為四百五十度至五百度，後即降下，使為四百至四百五十度，則功效更良，此溫度之調節，可調節降冷氣體（燃礦爐所來之氣體含有二氧化硫者）之流入以加減之。

**二氧化硫之性質** 三氧化硫有兩種形體，其一在常溫下為液體，其一為固體。其為液體者，稱為 $\alpha$ -三氧化硫，為無色液體，沸於攝氏四十五度，發煙極強，結晶於攝氏十六度至十七度，為針狀結晶，以此液體保持於十六度稍久，則漸轉為結晶，形如石棉，而熔於攝氏二十五度，是為 $\beta$ -三氧化硫，發煙甚盛，保持其溫度於攝氏五十度至百度間，即漸轉為 $\alpha$ -三氧化硫，二者之化學性質頗為相似， $\beta$ 稍烈於 $\alpha$ ，均溶於水，發嘶聲而生高熱，生成硫酸。

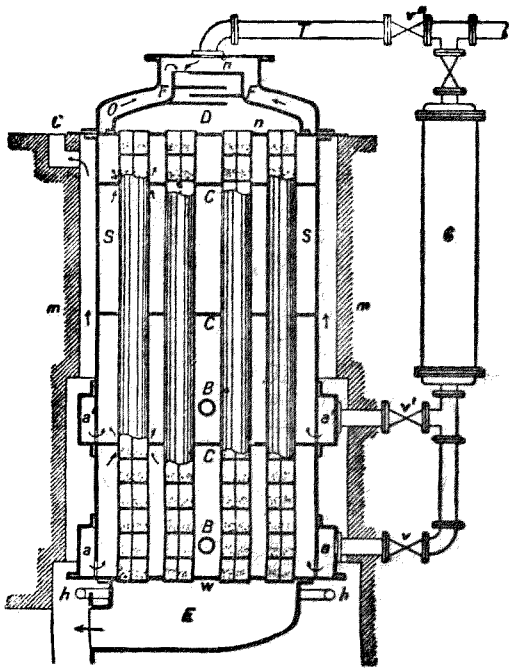


熱諸攝氏千度，三氧化硫即分解而為二氧化硫，



工業的裝置 工業的裝置，為式甚多，茲略舉如次：

一、拔地沙公司之裝置 拔地沙公司自一八八一年以來，即着手研究，以製發煙硫酸，以克尼



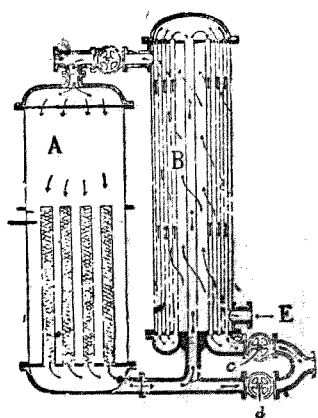
第二十一圖 拔地沙裝置

希氏之計畫而大規模製造。其接觸裝置如第二十一圖所示，器成於鐵置圓筒，徑約三呎，中具接觸管，管中有耐酸瓷片之層，每層上積白金石棉少許（白金一〇%），使各層間，略有空所，層板由中央之棒，固着於管內，燃礦爐所得氣體，經精製預熱以後，由G入，經V栓以通入於A，沿接觸管以上升，一

方面使管之溫度降下，自身即爲之預熱，上升以後，自D入接觸管，下降於E，而排出之， $v, v'$ 亦爲活栓，因調節溫度故，可以啓閉，以導入燃礦爐氣體者也，h爲特別加熱設備，有時或通入空氣，使沿全器之外筒而上升，使器降冷。

二、吞突留裝置 吞突留 (Tentelaw) 法爲俄國吞突留公司所用之法，由歐歇門博士 (Dr.

George Eschermann) 及哈門士 (Albert Harmuth) 氏之研究所成，始於一八八四年，然其特許專利權，因紛爭故，經多數困難，始於一九〇一年獲得，至一九〇九年，始與吞突留成立協約。其裝置



第二十二圖 吞突留裝置

異於拔地沙法，接觸劑入於管中，管高不達器之上部，導入之二氧化硫，先經過上部之篩板及管上空隙，使進行均一，而後入於接觸管中，所生成之三氧化硫，集於別室B中，以預熱通入之二氧化硫，第二十二圖所示者，其裝置之概略也。A爲反應室，B爲預熱室，由c栓之開閉，可任意通過預熱器或直接以出器外，二

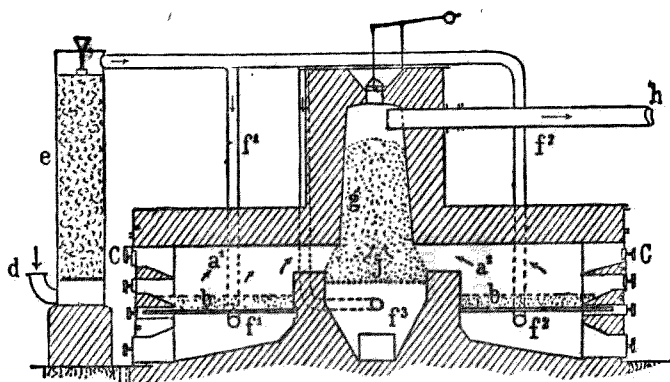
氧化硫自E通入，經過預熱器之管外，以入接觸器之A。

三、格利羅裝置 格利羅 (Grilo) 之最初計畫，本以製造液化二氧化硫，其後，以過剩而製硫

酸，與希路特 (Max Schroeder) 氏共同研究而得，故其法曰格希 (Grilo-Schroeder) 法；其所用之接觸劑，不為純白金而以氯化鉑，石棉及鹼土金屬之鹽類如硫酸鎂等混合，燒之而得。其特長如次：  
(一) 燃硫爐所來之氣體不須精製，(二) 燒成之接觸劑為多孔性，對於氣體之通過抗力甚小，(三) 複製極易，(四) 所含之鉑甚少，約為百分之〇·一。其接觸裝置為二重圓筒，筒內由孔板分為四段，各入以接觸劑，孔板以下，各有鑄鐵板一，為氣體通過時之衝突面，使因反應而生熱之氣體，沿筒壁而下，以熱筒外之氣體，三氧化硫自入口以切線方向，入器之夾層間，迴旋而上升，入口時為三百二十度，因其受筒內之反應熱而溫度增高，達上部時，為三百六十至三百七十度，而與接觸劑相遇，自第一層漸達器底，而自器底之曲管以出器外。

四、曼海姆裝置 曼海姆裝置為曼海姆公司 (Verein chemische Fabriken Mannheim)

所用之裝置，其所用接觸劑與前各法大異其趣，不為白金而為三氧化二鐵。其裝置如第二十三圖



第二十三圖 曼海姆裝置

所示， $a^1$   $a^2$  為燃礦爐， $C$  為礦石加入口，加入礦石以後，即密閉其爐；燃燒所需之空氣，自乾燥器經  $f^1$   $f^2$  以輸入， $e$  為乾燥器，空氣自  $d$  入，所燃得之氣體不須精製，即直接入於鄰室之接觸裝置中， $g$  為接觸室，室中貯多量之新燒礦滓，爐氣經其下層而入，氣中之不純物質如塵埃等，均為濾去，而其中所含之砷亦與鐵作用而為砷酸鐵，出氣體之外，三氧化二鐵之上層，約為六百度至七百度，二氧化硫經過此三氧化二鐵層，即氧化而為三氧化硫，其中所含三分之二，可以氧化，然溫度六百五十度——六百度以下時，二氧化硫即與三氧化二鐵作用而為硫酸亞鐵，為製造上之大損失，三氧化二鐵失效後，即自下取去，而自上加入燒得之礦

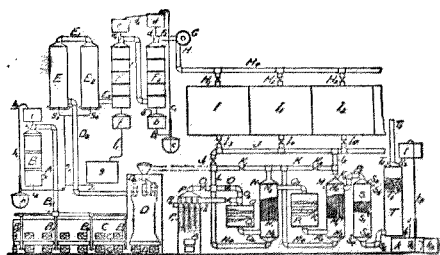
渣，氧化以後之氣體，由接觸劑通出，冷後更以通過他室之白金接觸器，使其餘部再氧化以爲三氧化硫，以補三氧化二鐵之不足。

三氧化二鐵之接觸作用，其反應如次：  
 二氧化硫與三氧化二鐵相合而爲硫酸亞鐵，硫酸亞鐵與氧作用即氧化而爲硫酸鐵，硫酸鐵再分解而爲三氧化硫，故由硫酸鐵所製得之三氧化二鐵之效力尤巨。

以上所述各法，爲現今接觸法中之最普通而成功者；其他尚有 Farhwerke vormals Meister Lucius & Brüning zur Höchst a/M 所用之方法，爲克勞斯博士 (Dr. C. Kraus) 茂勒博士 (Dr. Rudolf Müller v. Berneck) 所研究而得者，Muldenner Huette bei Freiberg 所用之方法，爲克雷蒙 (Clemens) 溫克勒 (Winkler) 龍格 (Lunge) 三氏所研究而得者，及 Lazyhütte bei Schasley O. S. Nobelschen Werken ni Pressburg 所用之方法，爲海爾門博士 (Dr. Hermann) 拉培 (Rabe) 龍格 (Lunge) 三氏所研究而得者，今皆略而不述矣。

接觸法之一般裝置 以上所述之種類，曼海姆以外，燃礦爐之氣體，皆不能直接以送入接觸

器中，蓋燃礦爐所來之氣體中，常含有塵埃，矽鐵之化合物，及未經氧化之硫，均足以使鉛失效，故自燃爐所來之氣體，必先之以除塵，且自接觸裝置所得之三氧化硫，必速降其溫度，而吸收之，所用之降冷器，通常成於垂直之管，而以水冷之，吸收方法則為洗濯塔，而以濃硫酸洗此所得之三氧化硫，



第二十四圖 接觸法之一般裝置

三氧化硫即吸入硫酸中，所用硫酸以九七——九八%之酸為適當，水及稀酸之吸收不完全，且易成霧狀之加水硫酸，而致損失。通常此種洗濯塔為三具共用，第一塔中以九六至九八%之硫酸滴下，使吸收三氧化硫而製為含有5%之發煙酸，再以此酸自第二第三兩塔滴下而製為含有三氧化硫二〇——二五%之發煙酸，或以鐘罩法吸收之亦可製得發煙酸。今試取一例以明全裝置之概略，第二十四圖所示者即此概略也，A為入口，空氣自A以入B，B為乾燥器，內貯石英或其他相鬆物質，以濃硫酸自上滴下，空氣經此塔以上升於器頂，殆不含水分，經過管B，



以入於燃礦爐 C，由 B<sub>2</sub> B<sub>3</sub> B<sub>4</sub> 各管以達爐下之灰室，再自爐格以上升，爐上具兩門，上門 C<sub>1</sub> 為加入礦石之門，下門 C<sub>2</sub> 為取灰之門，皆以特別裝置密閉之，所燃得之氣體，通入於 D，D 內貯新燃得之礦渣，燃得氣體，通過其中，塵埃濾去，而其中之砷化合物亦與礦渣中之鐵化合而出於氣體之外，礦滓失效，即搖落而自 D<sub>1</sub> 出之，爐中所來之氣體甚熱，故 D 之溫度約為攝氏六百度至八百度，唯求維持此溫度，故 D 外以厚磚牆圍之，爐之全系皆在吸氣狀態下，故宜以鋼板密包之，D 中之二氧化硫，因三氧化二鐵之接觸約百分之四十至五十，已轉為三氧化硫，故此器亦曰接觸筒 (contact shaft)，因其為發熱反應，故自能維持其溫度，通過後之氣自 D<sub>3</sub> 以入降冷塔 E，而注水以冷之，廢水集於器底之槽中，其中一部分之酸常因而凝集，自底部之管移去，降冷器一具，往往不足用，故通過 E 之氣，更使自 E<sub>1</sub> 管以入於 E<sub>2</sub>，E<sub>2</sub> 之構造與 E 相同，經過 E<sub>3</sub> 以入於吸收塔 F，塔充以石英或其他物質，而上以硫酸滴下，以吸收氣體中之三氧化硫，塔中之氣體自 F<sub>1</sub> 管以入於 F<sub>2</sub> 塔，其構造與 F 相同，更自 F<sub>3</sub> 以通入扇風器，由此扇風之作用，故以前各裝置，皆在吸氣狀態下，吸出之氣，自管 H 經分管 H<sub>1</sub> H<sub>2</sub> H<sub>3</sub> 送入濾過器 I I<sub>1</sub> I<sub>2</sub> 等器，為鐵或鉛板所成之箱，中貯焦煤以濾去氣體中之不純物質，使其氣體通過

棉濾，而不有塵跡，或以光線通過，而不現塵點，如氣體含有硫酸時，通過棉濾時，棉即轉為黑色，如有塵埃，棉亦轉色，極易檢知。濾過器皆並列，可以任空其一，以易其填充物，通過此器後之清淨氣體，通過  $I_3$ 、 $I_4$ 、 $I_5$  等管入於氣管  $J$ ，自  $J$  有兩道以出，一道為常道，一則為特別之道。今分別述之，常道者自  $J_2$  以通過  $K$ ，而入於換熱器  $M$ ，其構造頗似汽罐，中具多數小管  $M_1$  與兩端  $M_2$ 、 $M_3$  相連，入器之氣，經此小管而下降，自  $M_4$  以入分布器  $K$ ，在經過換熱器時，氣體之溫度，為自接觸器  $R$  所來之熱氣體所熱而上升，自  $K$  出，再入換熱器  $N$ ，兩端  $N_2$ 、 $N_3$  間具多數小管  $N_1$ ，自接觸器  $Q$  以導入熱氣於管外，管內氣體因此而熱至適當溫度，自  $N_4$  管而出器外，以上達於  $O$  管，經  $O_2$  管而入於第一接觸器  $Q$ ， $Q$  內貯接觸劑，二氧化硫因此接觸而氧化，同時生多量之熱，此熱氣體通過  $Q_2$  管以繞於  $N_1$  之小管，由管內冷氣，降其溫度，復自管  $Q_3$  再入於第二接觸器  $R$ ，其構造一如  $Q$  具同樣之接觸劑  $R$ ，唯為形稍大，使其所餘部分再為化合，自  $R_2$  以入換熱氣  $M$ ，入氣稍降其溫度後，即自  $P_3$  管而通入降冷器  $S$  中，其器之構造亦似汽罐，有多數小管  $S_1$  以連於兩端間  $S_2$ 、 $S_3$ ，管中通以冷水，自  $S_4$  入而自  $S_5$  出，經此冷後之氣體，乃入於吸收塔  $T$ ，塔中貯多孔性之耐酸質，而以濃酸自分配器  $T_1$  噴入之，氣體經此吸收以後，

廢氣卽自T導出於大氣中。

全系中液體之循環約如下述；吸收三氧化硫之硫酸，自a以入於塔F<sub>2</sub>，下之b池，以加入塔F<sub>2</sub>所流集之酸中，自b<sub>1</sub>管以入於硫酸壓送器C，自C<sub>1</sub>管以送入塔頂之d，自a管加入之酸，當使其強度，自F<sub>2</sub>流下時，得有九三至九九%之硫酸，而以九七%者爲最適，蓋其吸收最爲完全，d池之酸，使自塔F<sub>2</sub>流下，而酸量由吸收三氧化硫之硫酸加入及自a管所加入之弱酸而漸增，乃溢流於F塔之e池，使自F緩緩流下，可得一〇五至一〇六%之酸，而貯入酸池g中，所謂一〇五%酸者卽其酸中含有充量之三氧化硫，加水以成一〇〇%酸者，可增五%之硫酸之謂也，硫酸之強亦可以酸中所溶之三氧化硫量表之也，自E及E<sub>2</sub>所集得之酸，因自接觸筒所挾來之塵而致不潔，可用以作乾燥劑，使自乾燥塔B流下，自管G<sub>2</sub>、G<sub>4</sub>以入於壓送器h，自h管以輸入乾燥器頂上之i池中，乾燥酸之過剩者，溢入於h<sub>2</sub>，而應用於別途，降冷塔之酸，由g<sub>1</sub>自酸池g補入之。

三氧化硫之吸收，於塔T行之，塔中之酸以九七至九八%酸爲最宜，而以稀酸自J管以一定之流，流入K池，與自塔經l<sub>1</sub>管所來一定流之酸相混合，自酸池之一特別部分，或另設之池，（設於

附近者)  $K_2$  以離心唧筒，自  $K_4$  管以輸入塔頂之貯池 1，自  $l_2$  管以流入塔中之分配器中，塔中過剩之酸，即流入貯池即為完成之酸。

因氣體曾經精製，故其所得之酸常為純潔；而多數工廠有廢此三氧化二鐵之接觸部分者，自燃礦爐所來之氣體，使直接入大降冷室以代  $E$  及  $E_2$ ，後再以硫酸洗之如  $F$  及  $F_2$ ，因其無三氧化二鐵之接觸，故酸量不增加。 $F_2$  中用強硫酸，則氣體中之水分全去，而以之通入濾器中，使在  $Q$ ， $R$  中氧化為三氧化硫，於  $T$  中用九七——九八% 酸吸收之。在此法中， $D$   $B$   $h$   $i$  各裝置皆可省去，因其氣中含有水分，反為有效之故。實際上，爐氣出爐後，於入降冷器之前，加入水分。

於上述常法之外，更可以下法進行之。自接觸筒  $D$  所出之氣體直接以入於接觸器，而其第二步之吸收，可於吸收塔如  $F$   $F_2$  者行之。經過接觸器  $Q$ ，氣體之溫度須增加時，可用加熱器  $P$ ，即可閉  $O$  栓以引氣體經過  $O_1$   $P_2$  入加熱器，以入於管  $O_2$   $P_3$  為加熱器  $P$  之升火口， $P_1$  為其加熱管， $P$  為煤氣之出口，如欲減其熱時，即可開  $J_1$  栓，使  $J$  管所來之冷氣，直入於  $L$  管，而入於接觸器。如其減熱不欲過劇時，可開  $K_2$  栓，使其在通過換熱器  $N$  以前，入於  $K$  管。

結論 硫酸製造，二法並駕而驅；接觸法雖爲後起之秀，迄未能壓倒鉛室法，使其廢止。一般接觸法用於製造發煙濃酸，鮮以製稀酸，而鉛室法則專以供給普通硫酸，蓋亦各有存立之地位也。至於製造之費用，接觸法雖稍高，然所差甚微，設計適當之工廠，對於 $SO_2$ 轉爲硫酸之效率，固不下於鉛室法，特其工程更爲精細，工人更須高級者耳，至於建設之費用，則因其須鉅甚多，故費用甚高，而其特點，則所得之酸甚純，爲鉛室法所不及也。

## 第三章 硝酸

### 第一節 硝酸之歷史

古代埃及人似已知硝酸，亞刺伯人奇勃 (Geber) 氏曾示其製法而有名曰 *Aqua Fortis* (strong water) 華言強水者本此，然而奇勃氏實為神話的人物，多數之發見發明，皆曾僞托於其著述中，此在硫酸之歷史中已詳及之矣。硫酸之為物未見知於古代亞刺伯人，則此硝酸之於奇勃氏，正亦未可深信者也。一六五〇年克勞伯 (J. R. Glauber) 氏始以硫酸與硝石相混而蒸得硝酸，顧其成分初尚不明，至拉瓦錫 (A. L. Lavoisier) 氏始知硝酸中含氧，為氧之化合物。至一七八五年克文的希 (H. Cavendish) 氏始以氮與潤濕之氧放電以得硝酸，至一八〇六年給呂薩克 (J. L. Gay-Lussac) 氏始測定其成分中氮、氫、氧三元素之比，正合於  $N_2O_5 \cdot H_2O$  而明硝酸之

組成成分。

## 第二節 硝酸在工業上之地位

硝酸之地位，在工業上，頗似硫酸，別種製造中，所賴以製造中間物者，實多，故其用途殊廣，有特殊之地位。有機物之製造，如硝化纖維，含氮染料等，固有待於硝酸，其他尤不遑枚舉，而其鹽類則用於電鍍，用於燄火，所需之量亦甚巨。

普通硝酸，在工業上其種類有下列各種：

- 一、三十八度酸 含有硝酸百分之五六·五。
- 二、四十度酸 含有百分之九一·四。

三、白酸 (pale acid) (free from lower oxides) 含低級氧化物甚低之酸。即含  $\text{NO}$ ，

$\text{N}_2\text{O}_3$ ， $\text{N}_2\text{O}_4$  等在 0·1% 以下之酸，其濃度可以任意，特通常皆以四十度以上之強酸，蒸溜而製之。

四、紅酸 (red acid) 含有低級之氧化物，故其色紅，普通濃度爲四十度，或四十度以上。

五、炸藥酸 (dynamite acid) 強酸之用於製混合酸（硝酸三四% 硫酸六二%）以製造炸藥者，往時接觸法未興以前，鉛室法不能得一〇五之發煙硫酸，故硝酸之濃度，須百分之九三，自發煙酸得後，其濃度已減爲八八%矣。

六、廢酸 (spent acid) 有機物製造中所出之廢酸因消耗而稀薄者，尤多以指炸藥酸即混合酸之廢酸。

七、發煙硝酸 (fuming nitric acid) 含有多量低級氧化物之強酸也。

八、弱酸 (weak acid) 爲三十八度或其以下之酸，自凝蒸裝置之最後塔中所得者，故亦稱曰塔酸 (tower acid)，常用於硫酸製造中，加於格氏塔，補充之氮氧化物。

### 第三節 硝酸之性質

硝酸爲強酸之一，新製之純酸，不含低級氮之氧化物時，爲透明無色液體，在空氣中，發煙甚強，

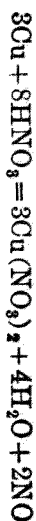


而有一種之臭氣，然久暴於光線下，或稍升其溫度，或有少許之有機物存在，酸即漸轉為淡黃色，漸深而為紅棕色，與同強之硫酸相比，流動性更大而更輕，約為硫酸之三分之一。九九·五%之純酸，比重為一·五一（薄氏計四十九·六度）其無水之純酸百分之一〇〇者，非與硫酸同存，即不能安定，故一〇〇%以上之強酸，未曾製得強酸之吸水性極大，能自空氣中吸收水分，而能以任意之比溶於水中，亦如硫酸，容量縮小，而其縮小最大者，為  $\text{HNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ 。純酸沸於攝氏八十六度，凝則為白色固體，熔於攝氏零下四十七度，而其水溶液含有六八%之硝酸者，沸於攝氏一二〇·五度，其濃於此或稀於此者，沸點皆低於此。稀酸熱沸則水分漸失而達六八%，濃酸熱沸，則硝酸漸失而降為六八%，此六八%酸者，即工業上之所謂濃酸也。其比重於攝氏十五度時，為一·四一四。硝酸之氧化作用極強，能氧化多數物質，而自身則還元以成低級氧化物，例如硫與硝酸遇，則轉為硫酸，二硫化鐵轉為硫酸鐵，



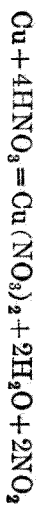
而對於有機物，腐蝕力亦絕強而速，半由於氧化，半由於硝化，以成硝酸鹽或  $\text{NO}_2$  之化合物，石蠟屬之碳氫化合物，氧化為草酸，烴狀組織之物質，則轉為  $\text{NO}_2$  之化合物。一般酸愈濃，則其氧化力愈強，自身則還元；如為稀酸，有時竟發生硝精。硝酸內溶有二氧化氮者，比重增加，含有百分之十二者，比重為一·六二（薄氏計五十六度），其氧化力較諸純酸，尤為劇烈。

硝酸對於金屬之作用，亦異於硫酸。在純酸時，對於炭酸鹽不起作用，對於多數之金屬如銅銀等，皆無作用，然而普通之硝酸質非甚純，對於金屬，作用極強，多被溶解。以此之故，在古代之鍊金術者，亦稱之曰 *Aqua fortis* (the strong water)，此亦吾國往時硝強水之譯名所由來也。以其溶解力大，故亦稱 *Aqua dissolutiva* (the dissolving water)，華言溶水也。貴金屬類不受硝酸之作用，其他金屬皆受作用，其作用皆甚複雜，由酸之濃度，而自身之還元程度不同，例如硝酸作用於銅，如為稀酸，則發生一氧化氮。

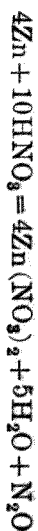


生成之硝酸銅漸積於液中，一氧化氮往往還元而為氧化二氮，終至於氮，混合於所發生之氣

體中，如酸為濃酸，即生二氧化氮，



對於鋅之作用亦然，稀酸時發生氧化二氮，



如為濃酸時發生硃精，



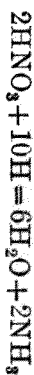
而此發生之硃精，復與硝酸作用，而生硝酸銹。

吾人果細究其內容，則硝酸之作用於金屬，第一步之反應實與硫酸相同，亦發生氫，特此第一步之生成物，即作用於硝酸，使硝酸還元而為亞硝酸，更進而逐次還元，終達於硃精，以式示之：



各階段之作用，以化學方程式示之，

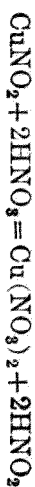




然由唯來 (V. H. Veley) 氏之說，則硝酸之作用於金屬，實由酸中含有亞硝酸之故，其第一步之作用，實如



此生成之亞硝酸鹽，復與硝酸作用，



故一氧化氮之發生為複雜作用，亞硝酸作用之結果，而非硝酸作用於銅，直接所生。

錫與硝酸作用之結果，不生硝酸錫而為氧化錫，其所以然者，第一生成物之硝酸錫，因反應熱

而分解之故，以式示之：



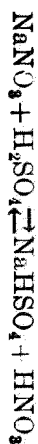
故此分解之結果，硝酸作用於錫，其生成物似為二氧化錫也。

鉛鐵對於硝酸之作用，抗力強於其他金屬，故工業上處理硝酸之器皿，多以鉛鐵為之。

#### 第四節 硝酸之製造

硝酸製造之理論（一）硫酸分解法 硝酸製造有根本三不同之方法：一即以硫酸分解硝酸鹽類而凝集所發生之酸；一則為人工合成法；又一則為接觸法。以故，製造原理，根本上不同者亦三，今分別敘述，而以舊法之硫酸分解法為始。

以稀硫酸加於智利硝石或硝石時，在冷時不見有化學作用之現，如以濃硫酸加入，而且加熱至攝氏百三十度，即發生硝酸，硝酸為揮發性，即為氣體以升，其反應可以下式表之：



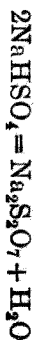
在此平衡式中，凡四物質，硝酸鈉及硫酸氫鈉均非揮發性之物質，硫酸沸於三百三十度，硝酸沸於八十六度，故在反應時，加熱至百度左右，四物質中只硝酸能揮發為氣體，以出液外，硝酸蒸發，則全系之平衡立破，而反應向右進行，其結果則硝酸鈉皆被分解，如熱諸高溫度，則生成硫酸鈉，而所須之硫酸可省，其反應如下列方程式所示：

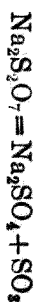


自表面觀之，似甚有利，實則硫酸之量雖減，而硝酸之收量亦減也；蓋硝酸在高溫度下，即起脫水作用，而於硝酸製造有過剩之濃硫酸者，作用尤著。



硝酸經脫水，分解而為  $\text{N}_2\text{O}_4$ ，此四氧化氮不能凝集，且為硝酸之害，加以溫度過高，在蒸餾終結時，硫酸氫鈉復分解而為  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ，與水更進而發生三氧化硫，水與三氧化硫皆於硝酸有害，一則使酸稀，一則使酸之純度降下，以式示之：





故硝酸製造，不能使反應起於高溫下也。

智利硝石尚含有食鹽，食鹽與硫酸作用，即生鹽酸，鹽酸復與硝酸作用而生二氧氯化氮，每一氮原子，須耗一氮原子，失一氮原子，則所得者失一分子之硝酸，故在硝酸製造上，實一損失也。其反應可以方程式表之：



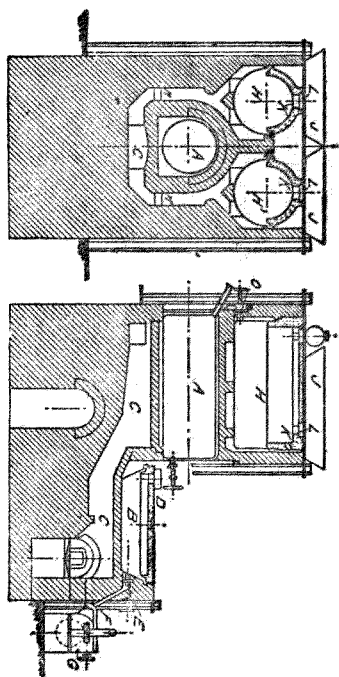
**帕倫第斯法** 帕倫第斯法 (Prentice process) 嘗用於英國，以大量之硫酸與硝石混合以

成泥狀，更移此泥狀物於別器，預為加熱而後於蒸釜中蒸之，由氏之說，則在別器中加熱時，硝石溶於硫酸，只發生三氧化氮，及其由食鹽而來之鹽酸，而無硝酸之發生，後此蒸溜，即可得極純之酸，不含有有害物質。斯說也，實多可疑，其蒸溜器之構造分為數室，自下加熱，火燄則沿器周而上，加熱之混合物，入於加熱室中，而沸升於第一室，在此發生濃硝酸，由此而漸沸漸移其室，而酸亦漸稀。由此

方法，謂可以省五分之二之燃料，及五分之四之凝縮容積。然此亦可疑，而其製造須過量之硫酸，經濟上固為損失，而因此過量硫酸之存在，且不能利用以製造過磷酸，尤為損失，故此方法，無論如何，工業上難於成立者也。

**宇柏爾法 (Uebel's process)**

宇柏爾法之裝置，如第二十五圖所示，在蒸溜罐 A 中，蒸出其



第二十五圖 宇柏爾法



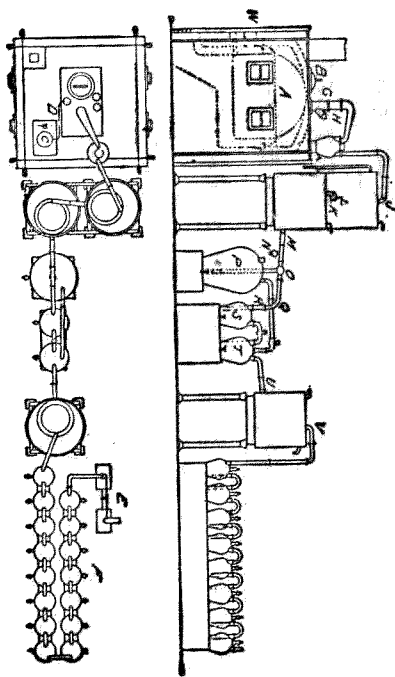
所含硝酸以後，所餘熔融物（約爲硫酸氫鈉）流入於C煙道之B鍋中，中貯等量之硫酸，硫酸因此熱熔物之加入，失一五至二〇%之水分，而成 $\text{NaHSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ 之無水物，由C之加熱，而保持其熔融狀態，D爲鍋上之蓋，E爲有栓之管，熔融物自E經F以入於G器中，G以機械之力，升於H或H'罐之入料口。硝石以每四時間交互的加入，先鋪於鐵鍋J上使之乾燥，而自K孔以加入於H，加後即以石板L蓋之，加入熔融物時，爲避過度之熱，可以m成，m'門閉其火道，使全加熱於他鍋。今設熔融物加於H時，則閉m門，使全熱加於H，此時H'正在沸騰蒸發中，約四十五分間，全量加入以後，再啓m門，使H再沸而蒸發之，所須時間，約二至三小時。H之沸騰蒸發完結以後，即閉m'而開O栓，令其中所餘之熔融硫酸氫鈉，入於其下之A罐中，A罐之物永有存餘，故此流入熔融物中之硝酸，過此高熱之存餘物，即蒸發而出。H中之熔融物流完後，即以硝石與P中所來之熔融物加入，其方法如前述，加入H中相同。

總觀此法，硝石之分解，乃非由硫酸，而實以 $\text{NaHSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ 爲其解劑也。

范侖梯納法 (Valentiner process)

范侖梯納法以硝石分解於真空下者也。原料加入，即

行抽氣，俟其壓力減至三分之一氣壓時，方始加熱。第二十六圖所示為其裝置；A 為加熱之罐，以硝石約二二〇〇磅自 B 加入，而以蓋封之。硫酸（六十六度之發煙酸或九六%酸）自計量器 C，經 D 管，以流入，其量為二三六〇磅。俟硫酸全入以後，即以抽氣機 E 抽之，在減壓下，硝酸以反應熱而即蒸發，為防其過急，於管 G 及罐間置一小孔之板，H 為玻管，以窺視通過氣體之色，罐中所發生之



第二十六圖 范命梯納法

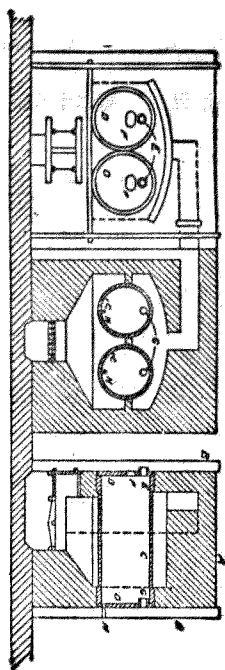
氣，由漸小之管以通入小濾洗器。器中貯有浮石小塊，以去氣體中之硫酸及塵埃，更由此以入螺旋硬陶（瓷器之一種）管J及K，置於木槽中，而以冷水自底部之口流入，頂部之口流出，氣體之硝酸即大部分礙積而流入於貯器P、L、M為玻璃管以窺管中氣體之色，及酸之流速，N為取試料之裝置，O為之道栓管，使弱酸及無色之酸，流入於S，管內之流速及顏色可自玻璃管R窺之。在螺旋管未凝集之氣體，即使通過Q管，以入於S，下兩受器。於此器內，酸亦凝聚少許，其氣體更進入於螺旋冷管V。在此溢流冷管V中能凝聚之酸，大抵皆凝聚而復入於受器T中。S及T所得之酸，甚為稀弱，即以加入濃硫酸中，復以分解硝石。

因其分解蒸發，在減壓以下，故最初之加熱，只達攝氏八十度，俟其蒸氣減少，再漸熱以達攝氏百三十度。俟其硝酸已盡時，即停止抽氣，更升其溫度，使罐內物更易流動，自W出之。

此法所得之酸，甚為純潔，不須漂白，因其低溫減壓，所生之二氧化氮甚少，如所得弱酸使回入硫酸中，不以混合於成品者，濃度可及八九%（平均），故此法實硝酸製造中之一良法也。

**普通方法** 市場上之硝酸，多由普通方法製得，即以硫酸於大氣壓力之下，分解硝石於鐵製

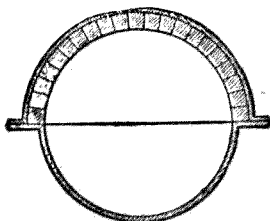
之罐中，或為橫臥之圓筒狀，或為普通之深鍋。第二十七圖所示者，為臥式圓筒形之裝置，A 為磚製，以護此鍋者，B 夾壁，C 為鑄鐵所成之圓筒形鍋，兩端有石板或鑄鐵所製之蓋 D。蓋上具兩孔，上孔 E 小，所以入酸者，下孔 F 較大，所以入硝石者，入後即密閉之，而於其他端亦具兩孔，G 為氣體之出



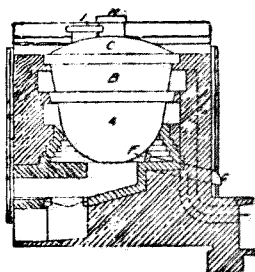
第二十七圖 專種方法

口，且則以出罐中之熔融物。筒之直徑約三至五呎，長則五至十呎，加入之硝石，自七百至二千磅，至於加入之硫酸，往時只稍過其必須量，故其所餘之固體，甚為堅硬，有待於掘取，至於現在，則利用於別種製造，常使其有三十三至三十六%之剩餘硫酸，使其於後蓋之下孔可以流出。近時之改良者，

常如第二十八圖所示，上蓋之直徑大於下半，而以耐酸磚護其內層，使硝酸不致觸於鐵面，以防其腐蝕。

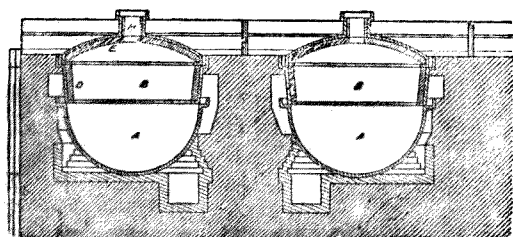


第二十八圖 改硝酸罐



第二十九圖 普通硝酸鍋

第二十九圖所示者，為普通鍋形裝置，底與中身及蓋，分別鑄造，可依侵蝕之處所，而易其一段。通常上段及蓋之內面，均有耐酸磚之內層，以防硝酸之腐蝕，如第三十圖所示，而其底部則不被護，以利傳導。在此部分，恆為硫酸所掩，鑄鐵對硫酸之腐蝕抗力尚強，故無大害。底部有孔F，以通於G溝，所以流出蒸酸後之熔融物者，且為氣體之出口，經約三至六吋，I為原料入口，徑約八至十吋，其接合皆以耐酸材料粘合之，（以石棉粉為原料，和以少許之硫酸鋇，及五%之硅酸鈉製之。）如一次之製造完成後，即流出其熔融物，俟其溫度稍降，而後以硝石入之，（如須酸濃厚，則硝石須烘乾，）而後以硫酸加入，再漸升其溫度，使氣



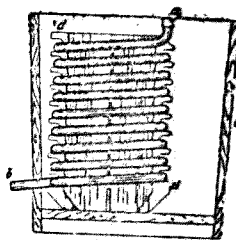
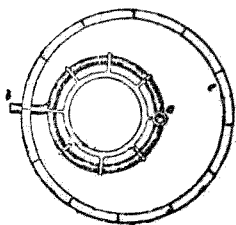
第三十圖 普通硝酸鍋之斷面

體以一定之量流出。每次之加入量，普通爲二千二百磅，須二十四小時。然熟練之工人，間有能於二十四小時而完成二次者。

初時自罐中所蒸得之酸，恆甚弱而不純，其係於所用硝石者甚大。硝石之含有食鹽者，初時發生鹽酸，故其所得酸含有  $\text{HCl}$ 。如其加熱過急，或酸之加入過急時，即發生多量之低級氧化物，其以末次冷凝器中所凝得之稀酸加於硫酸中再入者，則此稀酸中所含不純物，皆於初時蒸出；然而加入溫度過冷，則硝酸之一部凝聚於鍋壁，使鍋速腐。全鍋之溫度，宜全體一致，故全體以磚護爲宜；溫度則以稍高於硝酸之沸點爲宜。硫酸濃度以九三至九五%酸，以冷凝器所來之弱酸稀釋而適合  $\text{H}_2\text{SO}_4$  之成分者，爲宜，過濃之酸，因其脫水力強，而發生多量之低級氧化物，如其加熱過急，則初期之生成硝酸量多，而其混合將不完全。如工作合法，即得一定量之氣體。始於三分之一硫酸加入以

後，直至最終部分之硫酸加入，氣流始達於最強：蒸出氣體中，含有硝酸者，導入凝聚器中，以凝集之。其方法有二：舊法所得者常含低級氧化物及氯，分作弱酸強酸兩部分，以應市場所需，欲其不含低級氧化物，須以乾燥空氣鼓入以吹去之，然因此常使強酸轉弱，蓋強酸常有分解之傾向也；其他一法，則使分解鍋中所來熱空氣，即利用以為漂白劑，以漂所生成之酸，雖生成量減，酸則因之而純。

**硝酸製造之一般裝置** 由上所述，可知硝酸製造，於化解罐外，尚有複雜之凝縮裝置，以完成其製造，三十一圖所示者，其裝置之概略也。A為分解器，所發生之氣通入於B，一部分之酸凝積於，是氣體更自B以入於螺旋石器管E，而浸於溫水中。管中之酸以自身溫度而維持於攝氏六十度，



第三十一圖  
硝酸製造之一般裝置

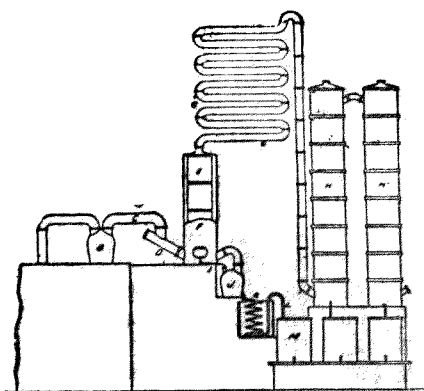
故其所凝得之酸，甚爲純潔，因其溫度甚高，低級氧化物及氣皆不致溶入，而酸近於無色。自硬陶所得之酸即回入於B，以入貯器C中，而其未凝之氣體，自F以入其下之凝縮器中，以凝其酸。最後乃入於G塔，自塔頂落下水流以洗濯出氣，凝集其低級氧化物，及未曾凝縮之酸。K爲熱空氣之噴入管，以驅酸中所含之氯化物，及低級氧化物，然因其所得甚純，故鮮以空氣鼓入。

此外更有數種凝縮法，較此簡單者：其中古忒曼（Guthmann）之裝置，蒸餾鍋所蒸出之氣體，經長管以入於受器，以除氣中所挾來之塵埃，受器仍以連於其後之受器。蓋其所聚之酸，試驗後知其可用者，乃可以加於所製之酸中也。氣體之經過此受器者，再由導管以通入直立之硬陶管中，此直立之管，皆浸於冷水池槽中，水使其微溫，可得極純之酸，通過此管之氣體，即導入於最後之收回塔。在蒸溜罐與第一受器間之管中，嘗設一空氣噴入管，以預熱之壓縮空氣噴入之，使罐中之氣體，可以速出，且以氧化B管，受器及凝聚管中之氣中之低級氧化物。

古忒曼式之生成物，品質甚佳，所得之酸皆已漂白，特其冰凝水之管理須留意耳。

多數工廠，往往以漂白與增濃同時施行，斯確蘭凝縮裝置（Skoglund condenser）者，即此種





第三十二圖 斯確爾裝置

裝置之一種。如第三十二圖所示，自A所蒸出之氣，先通入於受器B中，以除所挾來之不純物，復經C管以入於D管，D內送入壓縮空氣，以入F塔之底部。塔中置以石英小塊，硝酸之蒸汽與熱空氣經此石英間上升，而其所凝得之酸，則自上緩流而下，氣體達塔頂後，即通於冷凝器。通常皆浸於冷水中，而本圖所示者，則為空氣冷法之蛇管G，經過此冷凝管之氣體，再導入於H塔之底部以上升，再通入於第二塔H，此兩塔之構造約如前述之最終兩塔。在G中所凝成之酸，溫度約為沸點而流下，自塔頂以至塔底，經I管以入於J，自J入於冷凝器K。K中所凝得之酸，自L以入M，M為最終之受器。在H、H'兩塔下，亦各有受器，特其所貯得之酸甚稀。以加於硫酸中，再回入分解罐A中。J器之中央口中，如裝以熱氣管，通入J酸之底部，再以通入塔中，則D之噴氣管可以廢止，且可以通過J中之酸，而挾其氣體以升入

塔中，故更愈於前。塔中之溫度須保持於沸點左右，故通常分解罐之數爲三個或四個，而共入於一塔，故此塔之底部常有入口三個，或四個，或具一共通管以連於D。J於一次之分解終結後，溫度甚爲降下，故爲一種之預凝作用。其所得之弱酸，卽以加入H，H所得之弱酸中，再加入硫酸，回於分解釜中，間亦有加入所得濃酸中者。

如所用之硝石尙乾，而硫酸之濃度爲九八至九九%，加入稀硝酸，以爲九三%酸，而用以分解者，所得之酸，平均濃度爲八九至九〇%，而其顏色亦清白如水，含氮絕少。

**硝酸製造之理論** (二) **高熱合成法** 地球上之氮爲量雖多，大部分則在空氣中，而其所可利用之氮之化合物則甚少。故空中氮之利用，乃爲科學者之研究焦點，而此合成法者，亦利用之一途也。一九〇三年柏克蘭 (Birkeland) 氏及愛第 (Eyde) 氏研究，建立工業的基礎以後，至一九〇九年而實現於工業，其根本原理，卽以空氣之氮爲原料，以電弧之強熱而氧化之，生一氧化氮。更由空氣中之氧，氧化以成二氧化氮，溶於水中，卽得硝酸與亞硝酸。

電火花通過後之空氣，含有酸性，於一七七九年已爲普利斯特利 (J. R. Priestley) 氏所知，

特普氏誤以爲二氧化碳之生成。一七八五年，克文的希 (H. Cavendish) 氏始證明認確爲硝酸之存在，至一八九二年克羅克 (W. Crookes) 氏以強電弧之加熱，得由空氣製成硝酸及亞硝酸，至一九〇六年納羅斯 (W. Nernst) 一九〇七年哈柏 (F. Haber) 兩氏始研究其生成條件，而建立其理論。

於高溫度下，氮與氧化合而爲氧化氮，其反應爲吸熱反應，以式示之：



溫度愈高則其生成量愈大，故以等量之氮與氧相混合時，溫度與生成量之關係，如次表所列：

溫度	觀測所得之NO %	計算所得之NO %
一五〇〇	〇・一〇	—
一五三八	〇・三七	〇・三五
一六〇四	〇・四二	〇・四三
一七六〇	〇・六四	〇・六七

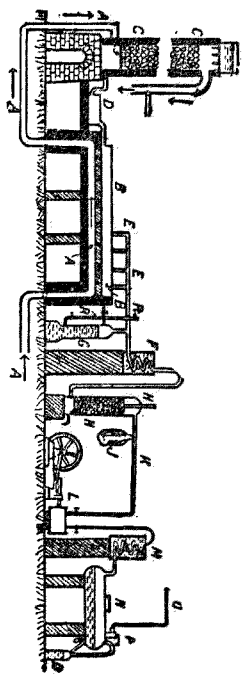
一九二二	〇・九七	〇・九八
二〇〇〇	一・二〇	—
二三〇七	二・〇五	二・〇二
二四〇二	二・二三	二・三五
二五〇〇	二・六〇	—
二九二七	五・〇〇	四・三九
三〇〇〇	五・三〇	—

由此表以觀，可知  $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$  之可逆反應中，只生成少量之一氧化氮，而其生成隨溫度上升以增加，達三千度以上時，生成量乃大。由納羅斯 (Nernst) 及葉林 (Tollinck) 兩氏之研究，在二千五百度以上時，其平衡即達，而在其以下時，須更長時間。在千五百度以下時，則須數時間，以故，生成物果速冷於千五百度以下時，則其分解為氧與氮之分解反應，即甚微弱。

氧化氮為吸熱反應之生成物，故其安定度亦隨溫度上升而增加。此固與一般之吸熱生成物

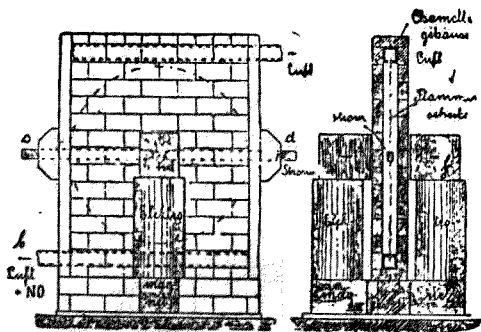
相同，而於此氣體，在千度以下時亦甚安定，在千度以上，與生成溫度間之溫度，則極不安定。以故，氧化氮之生成及分離，須合兩件，第一生成須在三千度以上，第二，其生成物須急冷於千度以下。在此急冷中，中間溫度固必須經過，因其經過甚速，故一氧化氮之分解，甚為少量。欲達此高溫，必須以五千電壓以上之高壓交流電，此電流之放電，不僅供其分合所須之熱，且氣體因而電子化，由此電能以直接化合。故其結果，觀測所得之生成量嘗高於熱化學上之計算量也（前表）。

**工業的合成法** 工業的所用以合成此一氧化氮者，有數種裝置，茲分述如次：



第三十三圖 柏克爾裝置

由哈柏 (Haber) 氏及孔桌希 (König) 氏之說，則此爐用電一千瓦時，可得硝酸七十克。  
 莫斯雪基 (Mosicki) 氏更改其電極，使一方為棒狀，一方為圓板狀，而置於兩磁極間，使其力

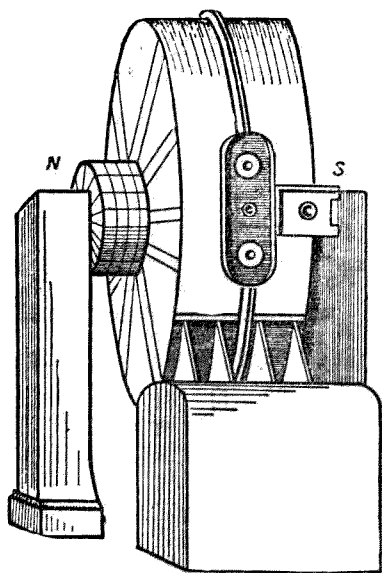


第三十四圖 柏克爾裝置

一、柏克爾及愛第氏爐 柏克爾及愛第氏爐 (Birkeland and Edyde's furnace) 之構造元理，如第三十三圖所示，A B 為二電極，製於銅管，以冷水通入，以降其溫度。兩極相距約八至十耗，而通以五千電壓之交流電，使構成電弧於兩極間，而置於強力之兩磁極間。弧即擴為板狀，直徑約二呎，全體置於耐熱材料所製成之裝置中。第三十四圖為其實在之構造，空氣自 a 入，自 b 出，c d 為電極，e f 為電磁石，而第三十五圖為其外觀，板狀之電弧，達於三千五百度以上，而器壁之溫度為氣流所冷，故其溫度不達於八百度以上。自 b 所出之空氣約八百度至千度，含有百分之一·五至二之一氧化氮。

線之方向爲軸之方向，而作電弧於其間時，磁場旋轉，弧光乃擴及全面。

二、保靈氏爐 保靈氏爐 (Pauling's furnace) 之構造，如第三十六圖所示。A B 爲電極，使其

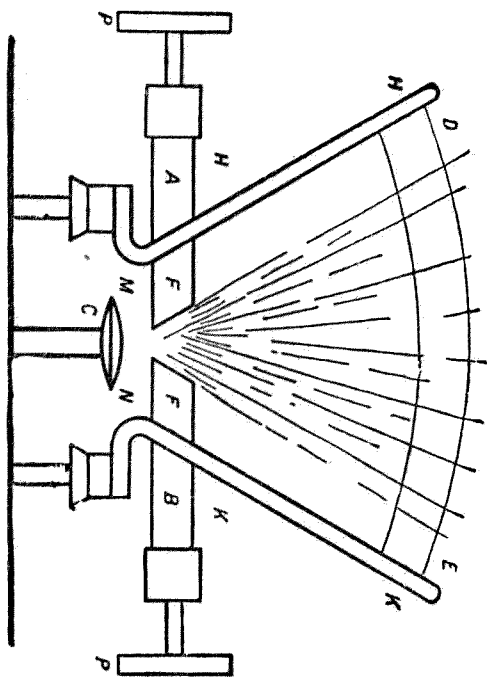


第三十五圖 柏克爾裝置之外觀

兩端相距於V形，A H H及B K K爲其斷面，電極之位置由P P以移動，使有適當之距離，電弧本起於最狹部分，因其爲熱空氣所充，即漸升於H H K K間，預熱之空氣，自C送入此弧間，各弧平列而以耐火材料圍其外部。排出之氣體，約七百度至八百度，約含有百分之一·五之一氧化氮；一千瓦時，可

得硝酸六十磅。

三、喧赫爾氏爐 喧赫爾氏爐 (Schöner's furnace) 之構造，如第三十七圖所示。A A 爲高壓

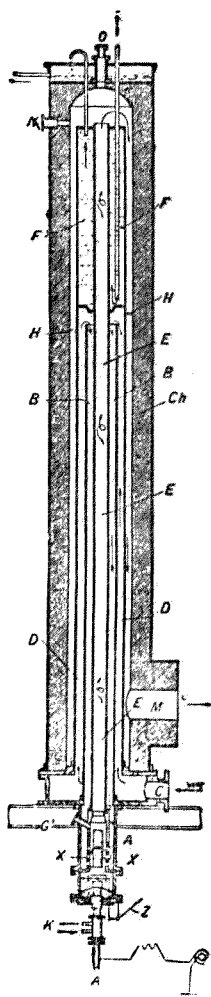


第三十六圖 保羅氏裝置

電極之一，其他一極如 E E 及 G，電弧生於 A A，及鐵管間，氣流自小孔 X X 以入，為螺旋狀運動以  
 上昇於 E E。故氮之燃燒焰，亦為螺旋狀運動以上升，F F 為水冷管，上升之焰至此而降冷，自 E F



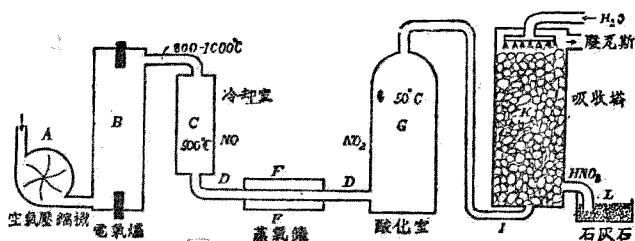
之內管以入外管H，自M排出，以入於吸收器，空氣自C入，於達電弧之前，上昇於D，而降下B，因而預熱至五百五十度，電弧初生時，壓Z橫行使鐵棒接於電極A，弧光有如燭燄，自N或可以窺得。爐與地面為電的連接，只電極A為絕緣，電極A能耐數月之用，自爐排出之氣體為八五十度，約含有百分之二至二·五之氧化氮，一千瓦時之電，可得硝酸七十五克。



第三十七圖 噴赫爾氏裝置

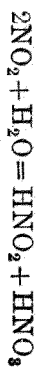
合成法之一般裝置 上述各項裝置，只其電爐一部分，其全部裝置如第三十八圖所示。A

壓縮器，以壓送空氣於電爐B，以製成一氧化氮，其排出氣體約含有一·五至二%之一氧化氮，

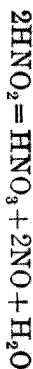


第三十八圖 合成法之一般裝置

度為八百度至千度，入於冷降室 C，冷為五百度，而通於蒸汽罐 F 以加熱罐內之水，則由其汽化可供全廠之動力，不須燃料。氣體自身之溫度，則降下為二百度至二百五十度以出汽罐，而入其他之冷降室，冷至五十度而通入於氧化室 G。G 為直立圓筒，一氧化氮與空氣中之氧，氧化而為二氧化氮，此 G 內之氧化甚為完全，其出氣約含九八%之空氣及二%之混合氣體。混合氣體中，含有七五%之過氧化氮，及氧化氮二五%，G 之出氣通入於吸收塔 K，以水自塔上落下，即吸收於水而生硝酸及亞硝酸，



亞硝酸雖同時生成而不安定，故其濃度增加，即復分解而為硝酸及一氧化氮，



故由適當之溫度及水之分量，最終生成者，爲硝酸溶液。通常此種之吸收塔爲五具，第一塔中所得之酸最爲濃厚，漸次稀薄。最終之塔用碳酸鈉液爲吸收劑，使爲純粹之亞硝酸鈉。此法所得之硝酸不能極強，不過第一塔所得者，爲純硝酸，不含有一氧化氮。一氧化氮則漸次移於其後之塔，漸氧化爲硝酸，至第五塔則爲純粹之一氧化氮，乃以製成純粹之亞硝酸鈉。

不僅此也，此種合成法所耗之電力至鉅，工業的成功，自經濟上，頗難有望，自接觸法興，益復無望。非電力極廉之所，不可以設立，即在大戰中，硝酸以製火藥故，需量極大，價格暴騰，而亦不可以維持。反是，硃精之人工合成，哈柏氏自直接合成法 (Haber's direct process) 及間接法 (cyanamide process) 成功以後，(參照本叢書之論) 可以廉價得硃精，於是以硃精爲原料之接觸法，乃勃然而興。大戰以後，更爲長足之進步。本法益少存在之餘地矣。

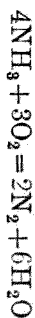
**硝酸製造之理論 (三) 接觸法** 接觸法以硃精爲原料，藉接觸劑之作用，氧化以成硝酸之方法也。回溯一八三〇年屈爾門 (Kühlmann) 氏以白金爲接觸劑而得氧化爲硝酸，然當時因

硝酸之價甚高，經濟上固不能以此法而成工業也。至一九〇〇年屋斯華 (Ostwald) 及寶厄 (Bauer) 兩氏再加以研究，而開始為大規模之製造。

硝酸由接觸劑之作用，氧化為硝酸可以方程式示之：



然而反應之狀況不適當，則氧化不完全，而為游離之氮，



故此反應必須於適當狀態進行，使第一方程式之反應完全，而不起第二方程式之反應，保持此適當狀態者，在工業上亦一困難問題也。如以平滑之白金塊為接觸劑時，則第一方程式之反應甚為完全，幾不有第二反應。然其速度則極緩，如以白金黑為接觸劑者，則反應皆為促進，尤其對於第二反應更為觸進，此為白金黑之大缺點。或則以白金及白金黑並用時，則第二反應不致十分促進，而第一反應則因而增速。由屋斯華氏之說，白金板上，敷以白金黑者，保持於攝氏三百度，以一秒間一至五呎之速度通過氣體於此種接觸劑，則白金板不特於外熱，而自能維持於三百度左右。

以空氣與硃精之混合物由珉瑯鐵管以送入接觸室，所生成之硝酸蒸氣，由鉛管以通入吸收塔，使其吸收，可得五五至九二%之硝酸，通常更與氫氧化銦中和以製硝酸銦，而現於市場。

白金以外別種物質亦可用以作接觸劑，由弗蘭克 (Frank) 及卡羅 (Caro) 兩氏之研究，以氧化鈾及氧化鈦之混合物為接觸劑，熱至百五十度至二百度者，可得約九〇%之硝酸或亞硝酸。接觸作用雖遜於白金，而價則甚廉，為其特點。二硫化鐵之燒渣熱於六百度至七百度間，亦能使硃精氧化以成  $N_2O_5$ 。吸收於鹼中，則亦得製成亞硝酸鹽。

## 第四章 鹽酸

### 第一節 鹽酸之歷史

鹽酸之最初見於記錄者，亦謂出於亞刺伯人奇勃 (Geber) 氏，而實則純酸之製造，所謂 *Spiritus salis* 者，實以一六四四年范侖梯尼 (Valentine) 氏之記錄爲最古，以硫酸亞鐵與食鹽共熱蒸溜而得。至一六四八年克勞伯 (J. R. Glauber) 氏始以硫酸與岩鹽製成鹽酸，一七二七年哈爾 (Stephen Hales) 氏始知此氣體甚溶於水，而可由硫酸與氯化銦製得之。至一七七二年普利斯特利 (T. Priestley) 氏始於水銀槽上收得其氣體，稱之曰 *marine-acid air*。

### 第二節 鹽酸之性質

鹽酸亦稱爲氫氫酸 (hydrochloric acid) 爲氯化氫之水溶液，氯化氫爲無色氣體，具強激刺性，在空氣中與濕氣相遇，卽成鹽酸，而爲霧狀之白煙，甚易溶於水，在攝氏零度時一cc之水能溶五二五c.c.之氯化氫，二十度時能溶四四〇c.c.，其水溶液具強酸性，所謂鹽酸是也。在英語中通常稱之曰 *muratic acid*，語源拉丁之 *muria*，*muria* 者，鹽水也。猶華言鹽酸，因其自鹽製，故亦曰 *spirits of salt*，則如華言之鹽精矣。因其爲強酸之一，故吾國亦稱之曰鹽強水。

氯化氫溶於水中，而成鹽酸時，爲發熱溶解，



由其水溶液之冰點研究，知其溶液中有  $\text{HCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  之存在，且曾析出爲白色結晶體。

如加熱以沸騰鹽酸時，鹽酸在二〇・二四%以上者，蒸出者氯化氫爲其主部，水則甚少，酸因而漸稀，沸點則漸高，至二〇・二四%時，沸點最高，爲攝氏一一〇度。如在二〇・二四%以下時，則沸騰所出者，水爲其主部，氯化氫甚少，而酸因增濃沸點亦增高達一一〇度。此百十度者，實大氣壓下，

沸點之大極。在此極大點之酸，其成分實為  $\text{HCl} \cdot \text{SH}_2\text{O}$ ，特未能游離以得之耳。

濃酸在空氣中，常呈發煙現象，因其蒸氣壓力大於水之故，最濃之酸，於攝氏十五度時，比重為 1.212，含有百分四二.九之氯化氫，而氯化氫之氣體，亦重於空氣，空氣為 1，其比重為 1.26。

鹽酸為一種之強酸，酸之通性為硫酸硝酸所具者鹽酸亦具之。其水溶液電離為  $\text{H}^+$  及  $\text{Cl}^-$ 。電解之，則生氫與氯。對於金屬具腐蝕力，而生氯化物、鋅、鎂、鐵、鋁皆溶於冷稀酸，鋁、錫則甚溶於熱濃酸，銅與鉛非與空氣相觸者，不為冷稀酸所蝕，而於熱酸中，則受腐蝕。銻、銀、金、鉑則不受侵蝕，對多數之氧化物，氫氧化物，碳酸鹽均起作用，而轉為氯化物，此性質者，酸之通性之一也。

鹽酸之用途甚廣，染色、色素製造、冶金、常須於此；而尤為實驗室中所必須之品。其與硝酸之混合物，通稱為王水 (*aqua regia*)，能溶金鉑。在昔，鍊金術時代，視金為金屬之王，足以溶金，故曰王水。王水溶金鉑後之生物為氯化物，由郭爾 (Goldschmidt) 氏之說，則硝酸作用於鹽酸，發生氯之故，其方程式為

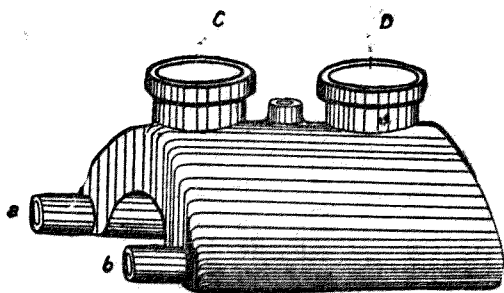




### 第二節 鹽酸之製造

硫酸作用於食鹽，以生芒硝之反應，雖爲克勞伯氏所創始，而自其所生氣體，凝集以製鹽酸者，實爲郭賽奇 (Grossge) 氏（一八三六年）。蓋克勞伯氏初本以製成芒硝，故芒硝亦稱爲克勞伯鹽 (Glaubers' salt)。一七八七年，路布蘭製碱法興，芒硝製乃爲製碱之第一工程，製碱業勃興，於是此第一工程之芒硝製造，亦隨而大盛。當時，其爐中所發生之氣體，任意放散於空氣中，不加回收，附近動植物均蒙其害。一八六三年，英國乃有限制規則之發布，是後濃縮以得鹽酸之法出，而其後漂白事業亦發達，鹽酸乃爲漂白工業之重要原料。於是鹽酸製造，乃爲路布蘭法之重要附屬工業，鹽酸亦路布蘭法之重要附產品矣。

鹽酸爲路布蘭法第一工程之副產品，故其分解之鍋，吾人於本叢書之「鹼」中，當已述及，茲可省略，特其反應可以方程式示之如次：



第三十九圖 鹽酸凝縮器

其反應分兩次進行，一則在鍋中，一則在高熱之爐中，而其所發生之鹽酸蒸氣，各有出口，須分別凝縮者，於「鹼」中亦述及之矣。其所以然者，在鍋中所發生之鹽酸，較為純潔，而其在爐中所發生者，因其為高熱分解所成，含鐵、硫酸、砷等不純物質甚多，故其品質較劣，凝縮之酸，分別等次，以現於市場。

鹽酸蒸氣之自芒硝爐出者，凝縮以成鹽酸，其凝縮之裝置，舊時在歐洲用兩口瓶，連結多數以凝縮之。而在英國則常用塔凝縮，中具焦煤，而以冷水自上落下。近時則改用第三十九圖所示之特形，因其降冷表面，大於兩口瓶，故其吸收更為完全。c為氣體之入口，而自d出，水則自a入，自b出，此器並立多數，以凝

其氣，最終則更於塔中凝縮之。

鹽酸之精製工程通常少行，取純潔之硫酸，以純潔之原料製之。近時，知製品精製，較諸精製原料爲宜，故自粗製酸以精製之工程，近有多行之者矣。精製之方法，以碳酸鋇加入，則混合之硫酸，澱於液外，而傾取其液，酸中之砷則以礦油於塔中流之。更有一法，則以鹽酸注於熱硫酸中，使其氣化，而以潔水吸收之；所用之硫酸，再凝縮以用之。

鹽酸之成分爲氯化氫，近時有種種裝置，欲自氯與氫之混合物以合成鹽酸，然尙未及於實用之境。蓋在今日之狀況下，漂白工程所用之氯，實多於鹽酸，故食鹽電解工程所生之氯，皆以製漂粉，比諸合成鹽酸，尤爲有利。其他自氯化鎂以製鹽酸之考案雖有，然  $MgCl_2 + H_2O = MgO + 2HCl$  之方程式，實不易實現，恆生成氧氯化物，爲完全無用之物，而其高溫所須之燃料，及其他工費甚高，乃使其不能爲工業的成功。

## 第五章 結論

硫磺鹽三酸者，實基本工業之大工業也，而尤以硫酸為最；其製法亦以硫酸為最複雜。本篇雖力求內容充實，外觀減小，然終因限於篇幅，關於酸之檢查，酸之包裝，運送，均不暇及其他細小之點，從略者多矣。硫酸之製法甚為複雜，雖力求其簡，所述文字已逾全書之三分之二；與硝酸鹽兩酸相較，篇幅上似不相稱；然就此更可知硫酸之重要。此書固非工程專書，自謂亦稍高於普通常識，讀此書者，果能因是而得知化學工業之基礎，因是而進以致力於化學工業者，則在著者之望外所企足以求者也。

