

6014  
3

# 最新化學工業大全

氣體工業  
空中氮固定工業  
人造肥料工業  
電池及蓄電池  
電化學工業

# 最新化學工業大全

## 第三冊

原著者

内田俊一 庄司務 龜山直人

譯述者

吳思敏 李敦化 曾廣弼  
朱季煒 羅雄才

主編者

王雲五 周昌壽

商務印書館發行

中華民國二十五年六月初版

(66028C)

最新化學工業大全十五冊

全部定價國幣叁拾陸元

第三冊定價國幣貳元肆角

外埠酌加運費匯費

\*\*\*\*\*  
\* 有 所 權 版 \*  
\* 究 必 印 翻 \*  
\*\*\*\*\*

原 著 者

庄 司 俊 一  
內 山 直 人  
龜 山 司 移

譯 述 者

吳 思 敏 朱 季  
李 敦 化 羅 曾 廣  
羅 雄 才

主 編 者

王 周 雲 壽  
王 昌 雲 五  
上 海 河 南 路

發 行 人

王 雲 南 路 五  
上 海 河 南 路

印 刷 所

商 務 印 書 館  
上 海 河 南 路

發 行 所

商 務 印 書 館  
上 海 河 南 路

(本書校對者 張叔介 曹鈞石 施伯朱 陳敬衡 李家超)

# 最新化學工業大全 第三冊

## 目 次

### 氣體工業

(內田俊一)

總 論 .....	1
第一章 基礎理論 .....	5
1. 氣體之性質 .....	5
2. 氣體之壓縮 .....	7
3. 壓縮氣體之液化 .....	11
第二章 空氣液化及其分離 .....	17
1. 空氣液化之理論及裝置 .....	17
2. 空氣液化分餾 .....	23
3. 稀有氣體之分餾 .....	33
4. 氖及氬由空氣之分離 .....	37
第三章 氫 .....	40
1. 氫之原料 .....	40
2. 由焦煤爐氣(或水煤氣)分取氫法 .....	41
第四章 碳酸氣及乾冰 .....	46
1. 碳酸氣之原料 .....	46

2. 碳酸氣之用途	46
3. 碳酸氣之採取及精製(吸收法)	47
4. 碳酸氣之液化及固化	48
5. 工業上固體碳酸之製造	51
6. 用爲冷凍劑之固態碳酸	53
<b>第五章 二氧化硫 <math>\text{SO}_2</math></b>	<b>55</b>
1. 二氧化硫之製造法	55
2. $\text{SO}_2$ 吸收塔之設計及計算	57
3. 二氧化硫之利用	61
<b>第六章 乙炔 <math>\text{C}_2\text{H}_2</math></b>	<b>63</b>
1. 乙炔氣之發生及精製	63
2. 乙炔氣之爆發	64
3. 乙炔之壓縮及容器之充填	65
4. 乙炔之用途	65
<b>第七章 壓縮液化氣體之充填容器</b>	<b>67</b>
1. 液化氣體之充填容器量	67
2. 充填容器	68
3. 液化氣體之運搬	69

## 空中氮素固定工業

(內田俊一)

<b>緒論</b>	<b>71</b>
<b>第一篇 氨之合成法</b>	<b>72</b>
第一章 歷史的考察	72
第二章 基礎理論	81
1. 氨之合成反應之平衡	81

2. 反應速度與觸媒.....	83
3. 觸媒之製法及性質.....	87
<b>第三章 技術的考察.....</b>	<b>92</b>
1. 原料氣體在高壓下之諸性質.....	92
2. 氨在高壓時之性質.....	95
3. 壓縮及循環所要之動力.....	95
4. 耐壓壁厚之計算法.....	100
<b>第四章 原料氣體.....</b>	<b>102</b>
1. B. A. S. F. 法 (I. G. 法).....	103
2. 林德布隆法.....	107
3. 磷-水蒸氣法.....	109
4. 空氣燃燒法.....	109
5. 其他之資源.....	109
<b>第五章 合成法各論.....</b>	<b>111</b>
1. B. A. S. F. 法.....	111
2. 克勞德法.....	113
3. 福塞法.....	116
4. 卡乍雷法.....	119
5. 塞尼山法.....	121
6. 美國法及 N. E. C. 法.....	122
7. 其他方法.....	123
<b>第二篇 氨氧化法.....</b>	<b>124</b>
<b>第一章 歷史的敘述.....</b>	<b>124</b>
<b>第二章 基礎理論.....</b>	<b>128</b>
1. 反應式.....	128
2. 平衡.....	129
3. 觸媒.....	131
4. 反應溫度及流速對於氧化率的影響.....	133

5. 混合氣體組成對於氧化率的影響 ..... 138
6. 壓力對於氧化率的影響 ..... 138
7. NO 之氧化及 NO<sub>2</sub>之爲水所吸收 ..... 139

### 第三章 各論 ..... 144

1. 常壓法 ..... 144
2. 高壓法 ..... 145
3. 高壓吸收法 ..... 149
4. 使用純氧法 ..... 151
5. 賤金屬觸媒法 ..... 154

### 第四章 經濟的觀點 ..... 156

## 人造肥料工業

(庄司務)

### 第一章 緒言 ..... 163

### 第二章 氮質肥料 ..... 165

#### 第一節 銨鹽 ..... 165

- A. 硫酸銨 ..... 166
  1. 氨之來源 ..... 166
  2. 硫酸之來源 ..... 167
  3. 硫酸銨之性質 ..... 168

#### 第二節 硝酸鹽 ..... 169

- A. 智利硝石 ..... 170
- B. 合成硝酸鈉 ..... 179
- C. 硝酸鈣 ..... 180

#### 第三節 含氮石灰 ..... 181

#### 第四節 尿素 ..... 184

1. 直接化合 ..... 184

2. 由含氮石灰之製造方法 .....	184
3. 尿素之性狀 .....	185
<b>第三章 磷酸肥料 .....</b>	<b>186</b>
<b>第一節 過磷酸石灰 .....</b>	<b>187</b>
A. 磷礦石 .....	188
B. 過磷酸石灰之製造 .....	190
C. 過磷酸石灰之貯藏 .....	197
D. 過磷酸石灰之性狀 .....	202
E. 過磷酸石灰之氨化 .....	203
<b>第二節 重過磷酸石灰 .....</b>	<b>204</b>
A. 磷酸之製造法 .....	204
B. 重過磷酸石灰之製造及其性質 .....	209
<b>第三節 托馬斯磷肥 .....</b>	<b>210</b>
1. 磷酸四鈣或矽磷酸鈣 .....	210
2. 窩爾忒斯磷肥 .....	210
3. 韋堡磷肥 .....	211
4. 萊那尼亞磷肥 .....	211
5. 克奴布磷肥 .....	211
6. 哈斯拉客磷肥 .....	211
<b>第四節 沈澱磷酸鈣 .....</b>	<b>211</b>
<b>第四章 鉀質肥料 .....</b>	<b>212</b>
<b>第一節 斯塔斯孚特之鉀工業 .....</b>	<b>212</b>
1. 鉀礦床之概況 .....	212
2. 由光鹵石製造氯化鉀 .....	214
3. 由鉀瀉鹽製造硫酸鉀 .....	216
4. 由氯化鉀及硫酸製造硫酸鉀 .....	218
5. 副產物 .....	218
<b>第二節 其他天然鉀鹽 .....</b>	<b>218</b>



1. 亞爾薩斯之鉀礦床 ..... 218
2. 西班牙之天然鉀鹽 ..... 219
3. 其他地方 ..... 219
4. 美國之天然鉀鹽 ..... 219

### 第三節 由副產鉀及鉀礦石分離鉀 ..... 220

1. 由海草灰收回鉀 ..... 220
2. 水泥窯及高爐灰塵 ..... 221
3. 由糖蜜收回鉀 ..... 221
4. 由草木灰收回鉀 ..... 221
5. 由苦汁收回鉀 ..... 222
6. 由明礬石分離鉀 ..... 222
7. 由白榴子石分離鉀 ..... 223
8. 由長石分離鉀 ..... 223
9. 由海綠石分離鉀 ..... 223

## 第五章 配合肥料 ..... 224

1. 各種農作物之施肥量 ..... 224
2. 各種肥料之成分 ..... 225
3. 配合肥料製造上之注意 ..... 227
4. 肥料配合法 ..... 228

## 第六章 新合成肥料 ..... 231

### 第一節 以硝酸銨為主體之新肥料 ..... 231

1. 硫硝酸銨 ..... 233
2. 鉀銨硝石及石灰銨硝石 ..... 234
3. 含氮白堊 ..... 234

### 第二節 以磷酸銨為主體之新肥料 ..... 234

1. 萊那磷肥 ..... 235
2. 銨磷肥 ..... 235
3. 硫磷銨及千代田化成肥料 ..... 236

### 第三節 含氮磷鉀肥 ..... 236

第四節 以尿素爲主體之新肥料	237
1. 磷酸鉀尿素肥	237
2. 加路黎亞肥	237
第五節 硝酸鉀	238
第六節 磷酸鉀	238
第七章 化成肥料	240

## 電池及蓄電池

(龜山直人)

第一章 電池總說	243
第一節 電池之用途	243
第二節 電池之構造	244
1. 陽極及陰極之性質	244
2. 起電變化之本質	245
3. 電池之機構	246
第三節 構成電池能利用之各種物理的及化學的變化	246
1. 氣體壓力之平均或兩種氣體之混合	246
2. 濃度之平均	247
3. 不穩定狀態之穩定變化	248
4. 兩種金屬之離子化傾向之差異	248
5. 兩種物質之化合	249
6. 各種化學變化	249
第四節 電動勢(或稱起電力)及遊離能之關係	250
第五節 電動勢及化學反應熱之關係	253
1. 湯姆遜氏式	253
2. 吉布赫爾姆霍斯氏式及電動勢之溫度係數	254

3. 電池內之吸熱及發熱 .....	256
第六節 各種活性物質之電位及容量 .....	256
1. 陽極活性物質之電位 .....	256
2. 陰極活性物質之電位 .....	259
3. 容量之限度 .....	260
第七節 實用電池之各重要條件及實用電池之種類 .....	261
1. 陽極陰極之配合 .....	262
2. 實用上各重要條件 .....	262
3. 電壓之維持 .....	263
4. 自己放電 .....	264
5. 內電阻 .....	265
6. 各種實用電池 .....	265
第二章 各種濕式電池 .....	267
第一節 硫酸銅電池 .....	267
第二節 氧化銅鹽基性電池 .....	269
第三節 鎳標準電池 .....	273
第三章 乾電池 .....	276
第一節 概說 .....	276
第二節 乾電池所用之二氧化錳 .....	277
1. 必具之性質 .....	278
2. 天然產二氧化錳之種類 .....	278
3. 二氧化錳之電位 .....	279
4. 人造及加工之二氧化錳 .....	282
5. 他種之陽極劑 .....	283
第三節 乾電池之構造及使用材料 .....	283
1. 構造 .....	283

2. 鋅 .....	284
3. 石墨粉及石墨二氧化錳粒配合物 .....	285
4. 電解液之成分 .....	288
第四節 乾電池之放電特性 .....	289
1. 放電時之變化概要 .....	289
2. 乾電池之壽命與配合劑之量之基礎的關係 .....	291
3. 無線電機所用之B電池 .....	293
4. 無線電機所用之A電池 .....	294
5. 一般定電流連續放電時 .....	295
6. 一定電流間歇的放電時 .....	296
7. 間歇的放電時其休憩時間之分配 .....	299
第四章 燃料電池及使用氣體之電池 .....	300
第一節 利用空中氧氣之電池 .....	300
第二節 燃料電池 .....	303
第五章 鉛蓄電池 .....	307
第一節 概論 .....	307
第二節 電極板之構造及其製造 .....	309
1 普耶特式陽極板 .....	310
2. 充填式極板之基板 .....	312
3. 糊料之成分,塗布及化成 .....	314
第三節 蓄電池之構造 .....	316
1. 鉛蓄電池之構造概略 .....	316
2. 不純物之影響 .....	316
3. 電解液 .....	317
4 隔離板 .....	317
第四節 放電特性,容量及能率 .....	320

1. 電路開放時之起電力	320
2. 充電及電時之變化	321
3. 容量	324
4. 能率及重量	326
第五節 用途	328
<b>第六章 鹽基性蓄電池</b>	<b>331</b>
第一節 愛迪生蓄電池之構造	331
第二節 愛迪生式以外之鹽基性蓄電池之構造	333
第三節 鹽基性蓄電池之性能及用途	335
1. 基礎起電反應式	335
2. 愛迪生電池之充電放電特性	337
3. 容格那式蓄電池之特性	339
4. 鹽基性蓄電池之用途	341
<b>第七章 製造蓄電池之主要條件</b>	<b>342</b>

## 電化學工業

(龜山直人)

<b>第一篇 總論</b>	<b>345</b>
第一節 緒言	345
第二節 電化學工業之勃興	347
第三節 各國之電化學工業	348
1. 電力類之工業及搬運類之工業	348
2. 電化學工業之中心地方	350
3. 需要之廣狹及資源之一般性	350
4. 各國之電化學製品產額	351
5. 用於電化學工業之電力	353

---

第二篇 水溶液電解總論 .....	355
第一章 水溶液之導電性及其電離 .....	355
第一節 溶液中之離子 .....	355
第二節 法拉第定律 .....	357
第三節 導電度及輸出率 .....	359
1. 比導電度 .....	359
2. 分子導電度及當量導電度 .....	360
3. 輸出率 .....	362
4. 離子之易動度及斯托克氏定律 .....	366
第四節 電離度及離子活動量 .....	368
1. 弱電解質之電離度, 強電解質之異常 .....	369
2. 分子遊離能及活動量 .....	370
3. 溶液之濃度與離子活動量係數之關係 .....	373
4. 得拜休刻爾氏理論 .....	378
第二章 水溶液之電解 .....	382
第一節 電極之電位 .....	382
1. 電路開放時之電極電位 .....	382
2. 高低之比較及標準電位之序列 .....	384
3. 電解中之電極, 電位, 及極化 .....	387
第二節 電解之基礎的各現象 .....	388
1. 電流效率 .....	388
2. 電槽電壓, 分解電壓, 及餘留電流 .....	390
3. 對於氫之過電壓 .....	391
4. 對於氧之過電壓 .....	393
5. 陽極金屬之不活動狀態 .....	393
第三章 電解設備之概要 .....	395

第一節	電極	395
1.	電極之材料性質	395
2.	電極之形狀及配置	398
第二節	電解槽之構造及配置	400
第三節	電流之供給	403
<b>第三篇</b>	<b>鹼鹽水溶液之電解</b>	<b>405</b>
第一章	水之電解	405
第一節	總說	405
第二節	常壓之水電解槽	408
第三節	高壓之水電解槽	412
第二章	苛性鈉及氯之電解製造法	415
第一節	此種工業之重要性	415
第二節	電解之方式	416
1.	水銀法	418
2.	密隔膜法	418
3.	成層法	418
4.	濾過性隔膜法	419
第三節	水銀法	420
1.	方法之要點	420
2.	各種電解槽	421
3.	水銀法之特長及其缺點	424
第四節	水平濾過性隔膜法	424
1.	水平濾過性隔膜法之原理	425
第五節	直立濾過性隔膜法	428

---

1. 方形直立濾過性隔膜電解槽 .....	423
2. 圓形直立濾過性隔膜電解槽 .....	431
3. 氣泡流液式電解槽 .....	431
4. 濾過性隔膜式諸電解槽之要項 .....	432
5. 直立濾過性隔膜法之電流效率 .....	433
<b>第六節 鹼鹽水溶液之電解結論 .....</b>	<b>434</b>
1. 原料鹽 .....	434
2. 電解生成物之處理 .....	435
3. 各種電解方式之比較 .....	436
附 錄 電解其他鈉鹽之苛性鈉製造法 .....	436
<b>第三章 電解漂白液 .....</b>	<b>438</b>
<b>第四章 氯酸鹽 .....</b>	<b>441</b>
1. 氯酸鹽之用途 .....	441
2. 中性或鹼性液法 .....	441
3. 微酸性液法之概要 .....	442
4. 電解槽之構造 .....	443
5. 收得率 .....	444
<b>第五章 過氯酸鹽 .....</b>	<b>446</b>
<b>第四篇 電解氧化及還元 .....</b>	<b>447</b>
<b>第一章 電解氧化之理論 .....</b>	<b>447</b>
<b>第二章 由電解氧化製造無機氧化劑之方法 .....</b>	<b>451</b>
第一節 赤血鹽 .....	451
第二節 高錳酸鹽 .....	452
第三節 鉻酸鹽 .....	453
第四節 高酸,高硫酸及過氧化氫 .....	454



第五節	電解臭氧.....	458
第三章	電解還元 .....	459
第四章	有機化合物之電解氧化及還元 .....	461
第五篇	關於重金屬之電解.....	463
第一章	金屬之陽極處理 .....	463
第一節	難溶性鹽之電解的製法.....	463
第二節	金屬表面上之皮膜形成法.....	465
1.	金屬着色.....	465
2.	鍍面之防銹 .....	466
3.	鋁面之氧化 .....	467
第三節	陽極處理之製版法.....	468
第二章	金屬之電解的溶解及其析離 .....	470
第一節	金屬之電解的溶解.....	470
第二節	陰極上之金屬析離.....	472
1.	析離之可能性 .....	472
2.	兩金屬之同時析離 .....	473
3.	陰極析離之結晶性 .....	474
第三章	金屬之電解精鍊法 .....	477
第一節	總說.....	477
第二節	銅.....	478
第三節	銀.....	485
第四節	金及鉑族元素.....	487
第五節	鉛及其他賤金屬.....	489

---

1. 鉛	489
2. 銻	490
3. 錫	490
4. 銻	490
5. 鎳	490
6. 鐵	491
<b>第四章 金屬之提製電解</b>	<b>492</b>
<b>第一節 鋅</b>	<b>492</b>
1. 電解法之特長	492
2. 礦石之提製	492
3. 電解液精製之必要	494
4. 電解	495
5. 泰因通法	496
<b>第二節 鎳</b>	<b>497</b>
<b>第三節 銅</b>	<b>498</b>
<b>第四節 其他金屬</b>	<b>501</b>
<b>第五章 電鍍及電鑄</b>	<b>502</b>
<b>第一節 電鍍之主要條件</b>	<b>502</b>
<b>第二節 電鍍手續及電鍍液</b>	<b>505</b>
<b>第三節 電鑄</b>	<b>507</b>
<b>第六篇 界面電解法</b>	<b>509</b>
<b>第一節 界面電解之現象</b>	<b>509</b>
<b>第二節 各種應用</b>	<b>511</b>
<b>第七篇 熔融鹽之電解</b>	<b>517</b>
<b>第一章 總說</b>	<b>517</b>

第二章 鈉之製造 .....	521
1. 由苛性鈉製鈉法 .....	521
2. 由食鹽製鈉法 .....	522
3. 道恩電解槽 .....	523
第三章 鋁之製造 .....	524
1. 電解液之成分及性質 .....	527
2. 原料之氧化鋁 .....	529
第四章 鎂之製造 .....	532
第五章 其他金屬之熔鹽電解製造法 .....	535
第六章 金屬之熔鹽電解精鍊法及電鍍法 .....	536
第八篇 電熱化學製品 .....	539
第一章 電爐 .....	539
第一節 電爐之特長與其所得達到之高溫 .....	539
1. 電爐之特長 .....	539
2. 燃燒爐能達到之最高溫度 .....	539
3. 電爐之溫度極限 .....	540
第二節 電爐之構造 .....	540
1. 爐材 .....	540
2. 電極熱之損失 .....	541
3. 因電極而損失之電力 .....	541
4. 電極 .....	542
5. 電流與電力 .....	542
第三節 電爐之種類 .....	543
1. 電阻爐 .....	543
2. 電弧爐 .....	543

---

3. 誘導爐 .....	544
<b>第二章 碳化物及碳 .....</b>	<b>547</b>
<b>第一節 金屬碳化物之種類 .....</b>	<b>547</b>
<b>第二節 碳化鈣 .....</b>	<b>548</b>
1. 原料 .....	548
2. 反應之平衡 .....	549
3. 電爐 .....	550
4. 作業之成績 .....	553
<b>第三節 石灰氮(氮氰化鈣) .....</b>	<b>554</b>
1. 石灰氮之形成反應 .....	554
2. 氮化合爐 .....	556
3. 石灰氮之用途 .....	557
<b>第四節 碳化矽 .....</b>	<b>558</b>
<b>第五節 人造石墨 .....</b>	<b>561</b>
<b>第六節 碳電極 .....</b>	<b>564</b>
<b>第三章 難熔物質之熔融 .....</b>	<b>566</b>
<b>第一節 氧化鋁之熔融及其結晶 .....</b>	<b>566</b>
1. 人造剛玉 .....	568
2. 製鋁用純氧化鋁之製法 .....	567
<b>第二節 電熱窯業 .....</b>	<b>569</b>
1. 石英玻璃 .....	569
2. 礬土水泥 .....	569
3. 謨來石磚 .....	570
4. 玄武岩玻璃 .....	570
5. 玻璃 .....	570
6. 其他 .....	570

---

第四章	還元蒸餾及還元熔融 .....	571
第一節	磷,磷酸及二硫化碳 .....	571
1.	磷 .....	571
2.	磷酸 .....	572
3.	二硫化碳 .....	573
第二節	還元熔融 .....	573
第九篇	氣體之電化學工業 .....	575

# 最新化學工業大全

## 第 三 冊

### 氣 體 工 業

#### 總 論

直接或間接處理氣體之工業甚多，吾人若以此為氣體工業，則大半之工業，尤其化學工業，均得稱為氣體工業者矣。本題所論述者，非如斯廣義之氣體工業，自不待言。茲將各種工業以氣體為重要構成部分者，列舉如次：

- ( 1 ) 用氣體為燃料之工業 使用發生爐煤氣，水煤氣，煤氣及其他燃料氣體之一般工業及窯業等。
- ( 2 ) 產生氣體為中間物以供應用之工業 硫酸( $\text{SO}_2, \text{SO}_3$ )；冶金工業( $\text{CO}, \text{CO}_2$ )；合成氨( $\text{N}_2, \text{H}_2, \text{NH}_3$ )；蘇打灰 ( $\text{CO}_2, \text{NH}_3$ )；鹽酸( $\text{H}_2, \text{Cl}_2, \text{HCl}$ )；漂白粉( $\text{Cl}_2$ )；氫化油 ( $\text{H}_2$ )；石油蒸餾；木精；合成醋酸；合成硝酸。
- ( 3 ) 製造氣體之工業 煤氣及其他燃料氣體；電解 ( $\text{H}_2, \text{O}_2, \text{Cl}_2$ )；

由碳素物質製造  $\text{CO}_2, \text{H}_2, \text{CO}, \text{CH}_4$  等；氮之合成。

空氣液化分餾 ( $\text{N}_2, \text{O}_2, \text{Ar}, \text{Ne}, \text{Xe}$ )，二氧化硫 ( $\text{SO}_2$ )，乙炔 ( $\text{C}_2\text{H}_2$ )，臭氧，光氣(phosgene)，其他天然煤氣等，亦可包括於其中。

(4) 使用氣體蒸氣之工業 冷凍工業；汽鍋，汽機；乾燥機（空氣等）。

(5) 排出氣體之工業 通常煙道廢氣；鑛業；製鐵冶金爐；電爐；石灰爐；釀造及其他。

此等工業，係利用氣體之物理或化學性以施工，故諸氣體之性質，及其處理法之熟識，誠為技術者重要之責務也。

本書因限於篇幅，自不能統論此等工業，故僅就第(3)項氣體製造工業中，凡為本大全之他部門所未論及者，舉而論述而已。並將下列之諸項目，視為狹義之氣體工業。是即

### I 氣體液化分餾工業

(i) 空氣液化分餾 ( $\text{N}_2, \text{O}_2, \text{Ar}, \text{Ne}, \text{He}$  等之分離)

(ii) 焦煤爐氣之液化分餾 ( $\text{C}_6\text{H}_6, \text{CH}_4, \text{H}_2, \text{CO}$  之分離)

### II 不純原料氣體之精製工業

(i) 由燃燒氣精製採取  $\text{CO}_2$

(ii) 由硫黃燃燒氣精製採取  $\text{SO}_2$

(iii) 由碳化鈣及水精製乙炔

### III 氣體之液化及固化工業

(i) 空氣焦煤爐氣之低溫液化

(ii)  $\text{CO}_2, \text{SO}_2, \text{Cl}_2, \text{C}_2\text{H}_2$  之壓縮液化及  $\text{CO}_2$  之固化

本書關於此等工業之內容，尤特注重化學工學的種種問題。在（化學）工廠中，有許多事項，本可視為單純之機械工程，然因物理或物理化學的考察，得決定其技術上以至經濟上的生命者甚多。但習慣上，機械技術者專就機械方面，化學者則專就化學反應方面看待之而已。著者以為化學技術者，能顧及此方而加研究，誠最適當而最有效者也。故本稿對於氣體工業，亦本乎斯旨，關於工學方面之敘述，特加注意。因此，普通化學工業書所載之化學問題，遂不得不割愛焉。

**氣體工業之發達** 氣體在高壓及低溫之下能夠液化之事實，在十八世紀已有許多研究者經驗之矣；但由 1832 年 Faraday 偶然發見氯之液化，而氣體之性質，即所謂實在氣體之根本概念，遂因 Faraday, Van der Waals, Rayleigh, Thomson, Pictet, Cailletet, Linde 諸學者之研究而得明瞭。1878 年，碳酸氣之液化工業得告成功 (W. Raydt)，十九世紀之末，遂得造成現今液化氣體工業之基礎矣。

至於現世紀，則所稱為永久氣體之空氣、氮、氧之液化、及氫、氦等之工業的液化，亦得實現。且因混合氣體之液化分離法之發明，更使氣體之處置，較為容易而且經濟。氣體工業如是之發達，便可促進化學工業或其他一般工業對於氣體之利用，而需要之增加，抑又助長氣體工業之發達，卒使成為新興之工業焉。

例如空氣之液化分餾，能使空中氮素固定工業，易於舉辦，且使價格低廉 ( $\text{N}_2$ )；其對於高效率白熱燈 (Ar)，市街之氖燈 (Ne) 等之照明工業，亦有甚大貢獻。低廉之氧，在鐵工業或一般化學工業，均得容易使



用之。其他液化之氣體，因其運搬使用之便，故於各方之需要，日見增加。歐美諸國，用耐壓貨車等以運輸之者，亦甚多也。

美國所謂氣體工業之現勢(1927)如次：

第 1 表

	工 廠 數	量	價 格(1000美元)
全 氣 體		(1000lb或1000ft <sup>3</sup> )	61,617
氨	16	45,233 千lb	4,030
二 氧 化 碳	48	70,467 ,,	6,001
氯	16	188,469 ,,	6,439
乙 炔	69	682,481 千ft <sup>3</sup>	16,196
氫	47	101,158 ,,	738
氧	156	2,359,896 ,,	23,987
二 氧 化 硫	( 內電解氧 4	197,510 ) 10,134 千lb	688

上表示壓縮液化物之製品及價格

## 第一章 基礎理論

1. 氣體之性質 氣體工業所處理之氣體，非理想氣體 (ideal gas) 也。尤其在本書所述各種之高壓及低溫，幾乎一切之氣體與理想氣體相差頗遠，而各示該氣體特有之物理性。此實在氣體(actual gas)與理想氣體，究有若何之差異，簡單列記如下：

(i) 波義耳定律 (Boyle's law) ( $PV = \text{一定}$ )

第 2 表

理 想 氣 體	空 氣	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
1.000 (無論壓力為何均為一定)	0.986(容積 1/20) 0.850( 20 atm.) 0.70 (100 atm.)	0.835(容積 1/20)	1.0134(容積 1/20)

又在 2 種以上之混合氣體，亦未必為各個之和，但示特有之數值。工學上利用一個較便的方式

$$PV = C_m \cdot n_t \cdot RT; C_m: \text{壓縮係數}, n_t: \text{混合係數}.$$

(ii) 給呂薩克定律 (Gay Lussac's law) (熱膨脹  $1/273.1/1^\circ\text{C}.$ )

第 3 表

	理想氣體	Cl <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> (200 atm.)	N <sub>2</sub> (200 atm.)	H <sub>2</sub> (200 atm.)	空氣(-130°C. 16 atm.)
膨脹	0.003662	0.00388	0.003710	0.003903	0.00540	0.0044	0.0034	0.0050
壓縮	0.003662	0.003807	0.003688	0.003845	0.0070	0.0058	0.0038	

(iii) 凡得瓦爾斯 (Van der Waals) 之式

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT$$

$a, b$  示其與理想氣體差異之程度, 其物理的意義

$$P_K (\text{臨界壓}) = \frac{a}{37 \cdot b^2}; T_K (\text{臨界溫度}) = \frac{8}{27} \cdot \frac{a}{bR}$$

而各氣體之  $a, b$  之值如下:

第 4 表

	$a$	$b$	同程度之氣體
NH <sub>3</sub>	$818 \times 10^{-5}$	$1638 \times 10^{-6}$	Cl <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , Xe.
CH <sub>4</sub>	$357 \times 10^{-5}$	$1625 \times 10^{-6}$	NO, Kr.
N <sub>2</sub>	$277 \times 10^{-5}$	$1763 \times 10^{-6}$	O <sub>2</sub> , CO, Ar.
He	$6.8 \times 10^{-5}$	$1188 \times 10^{-6}$	H <sub>2</sub> .

(iv) 焦爾湯姆孫 (Joule-Thomson) 效應 理想氣體之內部能力, 不關容積之大小, 均為一定。然而實在氣體, 因其分子間有引力之故, 不能不因膨脹而做外部工作。此即焦爾湯姆孫效應 (氣體溫度降下) 也。熱

力學上以  $dT = \frac{T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - v}{c_p} dp$  表之。

(v)  $C_p$  (恆壓比熱) 在理想氣體與壓力無關, 而在實在氣體則可以

$$C_p = a + b(p-1)$$

之式表之,  $a$  為 1 atm. 之  $C_p$ ,  $b$  為定數,  $p$  為壓力 (atm.)。

第 5 表

	H <sub>2</sub>	空 氣	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
a	3.4	0.23	0.22	0.59	0.40
b	0.0133	0.0015	0.0018	0.0034	0.0016

又  $C_p - C_v$  在理想氣體必等於  $R$ 。然而

理想氣體	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>
1.988	1.976	1.981	2.132	2.20

$C_p/C_v = k$  與理想氣體雖無直接關係，但與分子運動自由度有關，

- 1 原子氣體(He, Ne, Ar……) 1.667
- 2 原子氣體(H<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, 空氣……) 1.400
- 3 原子氣體(SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>……) 1.300

(vi) 因此，氣體之沸點，臨界現象或其他一般物理性質，均與理想氣體不能一致。但應注意者：無論何種氣體，在某一定範圍，均可目為理想氣體而無妨，斯且每較方便也。

## 2. 氣體之壓縮

(1) 壓縮 氣體之壓縮，如在可視為完全氣體之範圍，則遵循

$$PV = ART; \quad (P: \text{壓力}, V: \text{容積}, T: \text{絕對溫度}, R: \text{氣體定數}, A: \text{各氣體特有定數})$$

之氣體定律。故氣體在一定溫度壓縮時，其壓力與容積之積，恆為一定。是即壓力加倍時，容積減半——等溫壓縮 (isothermal compression)。此時因壓縮而發生之熱能的一部(氣體之顯熱)，得由壓縮系完全除去。實際工業的壓縮，因壓縮而增加之熱能，卻不能完全奪去，故

有氣體溫度之上升。普通成爲  $PV^n = \text{一定}$  之形式。此處若  $n = 1$ ，則溫度一定，而爲等溫壓縮。在熱能不能逃失之所謂絕熱壓縮 (adiabatic compression)， $n = k = 1.4$  (空氣)。工業上的壓縮，用冷水等在可能範圍奪去其生成熱，因其在上記兩壓縮型之間， $n$  之值可視爲 1 與  $k$  之間而無妨。此謂 polytropic compression。

考察壓縮之現象，普通用  $P \cdot V$  之計算或用曲線。本稿除壓縮之外，尚欲論述低溫之生成，故欲以  $T \Phi$  曲線 (entropy-temperature curve) 探究之；蓋欲了解溫度關係·液化之能力及所要全能力之關係，誠以此爲較便也。

(2) 熵及  $T \Phi$  表 熵 (entropy) 在工學上的概念，就氣體之單位重量言之，

$$\Phi = \frac{\delta H}{T} \quad (1a)$$

或  $T\Phi = \delta H \quad (1b)$

即熱能之增加或減少被當時之絕對溫度除得之數是也；易言之，即熱能之變化，可以熵與溫度之積表之。 $\Phi$  爲  $T$  之函數，若將之描成圖表，則其面積 (曲線之積分)，即係與熱量相對應 (第 2 圖描影之面積)。

熱能之變化，就 1 kg. 之氣體言之，

$$\delta H = C_v \cdot dT + AP \cdot \delta V \quad (2)$$

式中  $A$  爲定數。

第 1 項因氣體溫度上升而增加，第 2 項因膨脹之外部工作而增加，今以  $T$  除 (2) 式而取溫度  $T_1 \rightarrow T_2$  之積分，

$$\Phi_{TT_1} - \Phi_{TT_2} = \int_{T_2}^{T_1} \frac{\delta H}{T} = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + AR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (3a)$$

或 
$$\Phi_1 - \Phi_2 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} + AR \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (3b)$$

或 
$$\Phi_1 - \Phi_2 = C_v \ln \frac{P_2}{P_1} + C_p \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (3c)$$

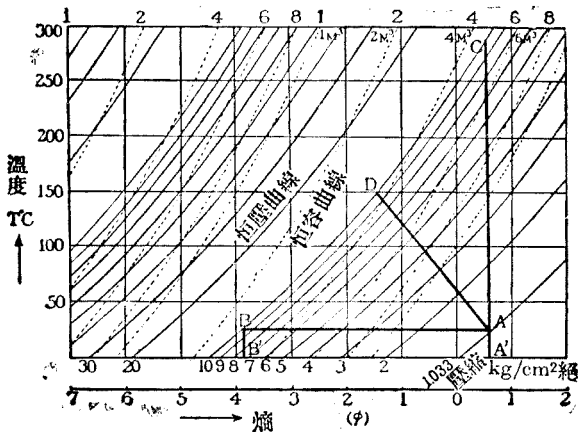
此時若壓力一定，則

$$\Phi_1 - \Phi_2 = C_p \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (3b)'$$

若容積一定時，則

$$\Phi_1 - \Phi_2 = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (3a)'$$

故若知該溫度範圍之比熱（定容及定壓），則在定容定壓之下， $T$  與  $\Phi$  之關係，均得而知之。第 1 圖為空氣之  $T\Phi$  曲線。



第 1 圖 空氣  $T\Phi$  曲線 (在常溫以上)

圖中等壓線（實線）與等容線，因  $C_v$  與  $C_p$  之相差而異其曲線之傾斜。 $C_v$ ,  $C_p$  均為溫度之函數，自不待言，故非加補正不可。熵之單位，在工學上普通依適當之基準測定之。此處以  $0^\circ\text{C}$ . 1 atm. 為 0 而計算者也。依  $\Phi \times T = \delta H$  之關係，由等壓曲線下部之面積表示增加之能力。圖中一平方與 50 kcal. 相當。

(3) 壓縮與熵 例如  $25^\circ\text{C}$ . 之氣體行等溫壓縮時，若用  $T\Phi$  表示之，可如第 1 圖之  $A \rightarrow B$  直線，熵即見減少。是即氣體持有之能力，非放出不可。如果以絕熱的方法壓縮，此時因能力不得流出，故熵無所增減，而可以  $A \rightarrow C$  表之。氣體溫度即見其上昇。 $B$  之氣體 ( $25^\circ\text{C}$ ., 10 atm.) 若在定壓下加熱，即沿  $BC$  曲線而升高。

圖中曲線之積分，示變化（壓縮等）時所需之能力。例如等溫壓縮  $A \rightarrow B$  所需之能力，可以  $ABB'A' + \text{定數}(Q)$ ，而絕熱壓縮則可以  $A'ACBB' + \text{定數}(Q)$  表之 ( $Q$  為氣體由  $0^\circ\text{C}$ . 至  $-273^\circ\text{C}$ . 持有之能力)。等溫壓縮所需之能力，較之絕熱壓縮為少，此事容易由圖見出之。

介於等溫與絕熱間的壓縮 (polytropic compression)，倘既知其上昇之溫度，自不難於作圖表示之。今設令其為 10 atm. 及  $150^\circ\text{C}$ ., 則其圖為  $AD$ ，而在壓縮時所需之動力為  $A'ADBB' + Q$ 。壓縮之際，消費之動力，倘不依賴圖表，亦可依次式計算之：

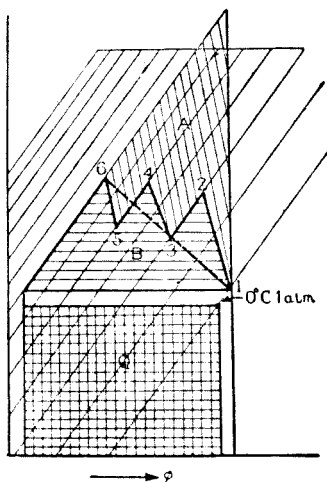
$$\text{等溫壓縮} \quad W = RT \ln \frac{V_1}{V_2} = RT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (4)$$

$$\text{絕熱壓縮} \quad w = \frac{P_1 V_1}{k-1} \left\{ 1 - \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{k-1} \right\} \quad (5)$$

polytropic      以  $k$  爲  $n$        $k < n > 1$       (6)

但使用  $T\Phi$  圖表，則溫度能力之關係，一目瞭然，較爲方便。

(4) 工業上之壓縮 等溫壓縮雖爲能率最良之壓縮方法，但工業上至難實現。要提高壓縮效率，可採如下之方法：(1) 機器(氣筒，活塞)之冷卻(防止過熱)，(2) 分段壓縮，(3) 各段壓縮氣體之冷卻等，總以遠避絕熱壓縮爲是。(參閱第 2 圖)。且夫在相當高壓縮之操作，若以絕熱(只用一段壓縮的場合)處理之，則氣體之溫度，升高數百度，於機械保善上，不無缺憾。職是之故，工業上的壓縮每有分成數段之必要。多段之壓縮，其壓縮比之關係如次：



第 2 圖 空氣  $T\Phi$  壓縮曲線

$$\text{壓縮比} = r = \sqrt[n]{\frac{P_n}{P_1}} \quad (7)$$

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{P_3}{P_2} = \dots = \frac{P_n}{P_{n-1}}$$

$n$  爲壓縮段數。

壓縮分成多段，在大容量之壓縮，尤爲有效，但因種種之經濟關係，要使壓縮比在 3 程度以下者，似無若何意義。

### 3. 壓縮氣體之液化

(1) 氣體膨脹與溫度降下 氣體因絕熱的壓縮，則溫度上昇；反



之，因絕熱的膨脹，則溫度下降。第 1 圖之  $C \rightarrow A$ ，溫度由  $290^\circ\text{C}$ . 降至  $25^\circ\text{C}$ . 同樣，10 atm. 與  $25^\circ\text{C}$ . 之氣體空氣或二原子氣體，不變其熵而令絕熱膨脹為一氣壓時，則溫度降低而近於  $-115^\circ\text{C}$ . 是即利用氣體之絕熱膨脹，則低溫之生成，自屬可能。其溫度與壓力之關係

$$\left(\frac{T_0}{T'}\right) = \left(\frac{P_0}{P'}\right)^{\frac{k-1}{k}}, \quad k=1.4$$

今有一法，即所謂焦爾湯姆孫效應 (Joule Thomson effect)——(自由膨脹)之應用者也。設以  $dT$  示溫度之下降

$$dT = a \cdot dP = \frac{T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v}{C_p} dp = (a - bp)\left(\frac{273}{T}\right)^2 dp \quad (8)$$

氣體若為理想氣體，則式中之  $T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v = 0$ ，故不能因自由膨脹而使溫度降下。是即愈近液化狀態，則愈與理想氣體差異； $a$  大，則溫度之降下亦大。

上述之絕熱膨脹及焦爾湯姆孫效應，均能使氣體之溫度降下，而促進低溫之生成。前者在理想氣體狀態行之，後者於將近液化之氣體或低溫度之氣體，始有此種溫度降下之現象。但低溫度之生成，多依隨液化之操作，故兩者均供同樣之施用。

(2) 氣體之液化 氣體之液化，應使其溫度降至臨界溫度以下，而其壓力昇至臨界壓力以上。故臨界溫度在常溫以上之物質，只要壓縮，即可使其液化。若將各氣體分為(A)臨界溫度在常溫以上者，及(B)常溫以下者，則有如下表所示：

第 6a 表 (A類, 臨界溫度在常溫以上者)

	SO <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	NH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	Xe	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
臨界溫度 $T_K$ °C.	155	146	142	132.4	37	31.35	15	10
臨界壓力 $P_K$ atm.	79	94	73	115.8	68	72.9	57	51
蒸發熱 $q$ kcal./m. <sup>3</sup>	(267)	(191)	—	238	—	257	182	135
沸點 $T$ °C.	-10	-33.6	-24	-33.4	-84	-78.5	-107.1	-103.9

第 6b 表 (B類, 臨界溫度在常溫以下者)

	Kr	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	Ar	CO	N <sub>2</sub>	Ne	H <sub>2</sub>	He
$T_K$ °C.	-62.5	-82.5	-118.8	-122.4	-138.7	-147.1	-228.7	-239.9	-267.9
$P_K$ atm.	56.1	47.2	51.4	49.6	35.8	34.6	27.8	13.2	2.34
$q$ kcal.	93	81.6	66.7	61.4	58	54.7	13.2	8.95	0.98
$T$ °C.	-151.7	-161.4	-182.9	-185.7	-190.0	-195.8	-245.9	-245.9	-268.88

上之兩表中, 臨界溫度在  $10 \sim -62.5^\circ\text{C}$ . 之間, 無重要之氣體, 亦為有趣之事實。從而液化之際, (A) 之種類壓縮至  $P_K$  以上, 用水冷卻之可矣 (除 Xe, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 外)。(B) 之種類, 因溫度甚低, 耐壓器實有不便, 故無論如何, 應使氣體降低至沸點以下 (或沸點附近) 方可。是即低溫生成之際, 要由外部施行冷卻。因此, 液化之方法:

(1) 僅用氣體之壓縮者 (用水冷卻),

屬於(A)種之氣體。

(2) 有減低溫度之必要者,

屬於(B)種之氣體。

(i) 利用他種冷氣體或蒸發氣體之冷卻，

( $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , 空氣,  $\text{H}_2$  等)

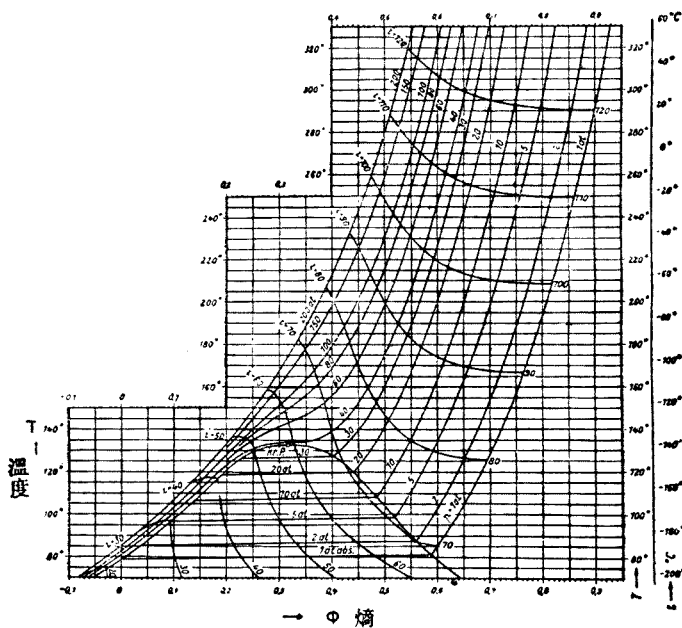
(ii) 絕熱膨脹

(預冷之後行之)

(iii) 自由膨脹

(預冷要完全, 溫度越低越有效)

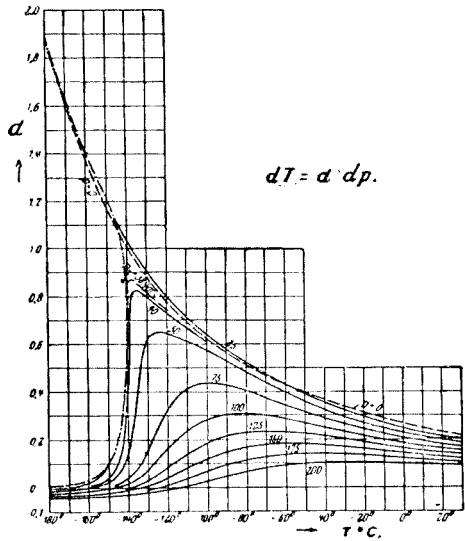
總之, 全部氣體, 殆可因壓縮而得其液體。



第 3 圖 空氣  $T\Phi$  曲線 (低溫)

(3)  $T\Phi$  曲線與液化 如上所述, 液化可因壓縮, 預冷, 及氣體膨脹而實現。液化之過程, 若藉  $T\Phi$  曲線而推察之, 甚為便利, 而易於了解。

第3圖係低溫度空氣之  $T\Phi$  曲線，其定壓曲線有至 200 atm. 者（熵之單位以 1 atm. 之液體為 0）。圖之  $Kr.P$  以下之山型曲線之內部，即液體部分也。在各種壓力之下，其變為液體之溫度及熵之相異，均可一見而知。又在各壓力之沸點以下，溫度殆不隨熵之變化而變化，此即示液化正在進行中也。與定壓曲線羣互交之  $i = 120 \dots\dots$



第4圖 焦爾湯姆孫效應（壓力及溫度之影響）

$\eta = 50 \dots\dots$  等之曲線，即焦爾湯姆孫效應曲線也。例如使  $160^\circ\text{K}$ （絕對溫度）200 atm. 之空氣，自由膨脹而為 40 atm. 以下，則其必液化可知。又若使  $215^\circ\text{K}$  200 atm. 之空氣絕熱膨脹，則其必於 30 atm. 以下開始液化。

由圖亦可知能力之關係。例如 10 atm.  $295^\circ\text{K}$  之空氣，因冷卻而開始液化（或使蒸發而為  $295^\circ\text{T}$ ），其熵之變化為  $|0.75 \sim 0.48| = 0.27 = \int_{295}^{168} \frac{C_p}{T} dT$ 。曲線之下部的面積，即與能力相當者。液化開始及液化終了之熵的變化，

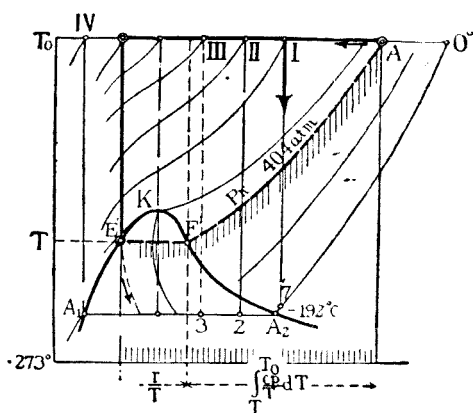
$$|0.48 - 0.13| = 0.35 = \frac{r}{T} = \frac{r}{108} \therefore r = 38 \text{ cal.}$$

其下面部分，同樣表示液化時所要之能力。(第5圖亦請參照)。

第4圖示焦爾湯姆孫效應之溫度降下(因壓力1氣壓之低下)。愈為低溫低壓，則其效應亦愈大。但高壓因壓力低下之度既大，故倘不是非常之低溫，亦有相當之溫度降下。然則低溫生成之際，所用之自由膨脹的初壓，降下壓及其溫度，不可不適當選擇也。

## 第二章 空氣液化及其分離

**1. 空氣液化之理論及裝置** 空氣之臨界溫度為 $-140^{\circ}\text{C}$ .,其沸點為 $-192^{\circ}\text{C}$ .,故需要相當之低溫。第3及第5圖即空氣之低溫部的 $T\Phi$ 曲線也。例如欲得1 atm. 及沸點 $-192^{\circ}\text{C}$ . 之溫度, 令80 atm. (I) 之空氣作絕熱的膨脹可矣。然此猶未達到液化時必要的寒冷度; 如要使全部液化, 則令IV之空氣膨脹可矣 ( $A_1, E', K, F'$  示液化範圍)。



第 5 圖 空氣液化  $T\Phi$  曲線

IV 與  $A_1$ , 倘不起熵之變化, 由圖以求其壓, 當為數十萬氣壓; 或用計算法, 則

$$\text{要得到 } -192^{\circ}\text{C}., P_0 = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{k}{k-1}} = 80 \text{ atm.}$$

在  $-192^{\circ}\text{C}$ . 要使其全部液化,

$$\log \frac{P_0}{P} = \frac{k}{k-1} \log \frac{T_0}{T} + \frac{0.4343}{AR} \frac{q}{T}; P_0 = 210,000 \text{ atm.} \quad (9)$$

$$(k=1.4; P=1 \text{ 氣壓}; q, \text{ 凝縮熱}; T=-192^{\circ}\text{C}.; T_0=20^{\circ}\text{C}.)$$

是即常溫之空氣, 單欲以絕熱膨脹方法, 使其冷卻而達於沸點之

溫度，並非重大之事，但欲以此而使其全部液化，則非工業上可能之事矣。

欲其適用於工業上的壓力，則

(1) 僅使其一部分液化。

(2) 用不液化之低溫空氣，以冷卻壓縮之空氣。

例如假定其既冷卻而達到臨界溫度（在一定壓力之下），

$$\log P_0 = \frac{k}{k-1} \log \frac{T_c}{T} + \frac{0.4343}{0.065} q \times x \quad P_0 = 435 \text{ atm. (10)}$$

$$T = 82 \text{ (液化溫度)} \quad q = 44 \text{ (液化熱)}$$

$$x = 0.40 \text{ (液化率)} \quad T_c = 133 \text{ (臨界溫度)}$$

如斯僅以適當之比率使其液化，則所要之壓力，可引下而至工業上可能的程度。

(i) 林得 (Linde) 法 法拉第 (Faraday) 於 1823 年始初製得液體空氣，27 年空氣液化遂因德國之林得教授而得工業化。(D. R. P. 88824)。

林得法，係使 200 atm. 之空氣，經逆流熱交換器(或其他冷凍機)而降下其溫度至或種程度，然後自由膨脹(焦爾湯姆孫效應)而液化之。最初之溫度低下，單係自由膨脹所致，但此不僅能使成低溫，且能使空氣之  $a$  (第 8 式) 增大(參照第 3 圖及第 4 圖)。例如 15°C. 之空氣，由 200 atm. 自由膨脹而為 1 atm. 時，則成為 -25°C.; 若為 -66，則成 -148°C.; 再若為 -90°C. 以下，則液化矣。現在之林得機，先使由 200 atm. → 16 atm. 膨脹，再使其膨脹而為 1 atm. 者也。在第 6 圖之 1 2 3 4 5 6 7 8 起

液化，其一部分氣化，變為 8 9 1 (低壓) 及 5 6 2 (中壓) 與常溫，其寒冷可以促成 3 4 之溫度降下。

第 6 圖及第 7 圖即林得機之裝置。熱交換器之多重曲管，為林得機之一特點也。

林得機之溫度關係及工作效率，可如下計算之：

$$x = \text{蒸發之空氣}\%$$

$$y = \text{一度受過液化之空氣}\%$$

$$C_{pm} = \text{或溫度之平均比熱}$$

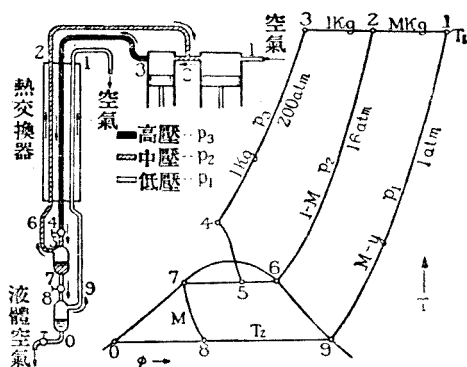
$$T = \text{液體溫度}$$

$$T_0 = \text{常溫}$$

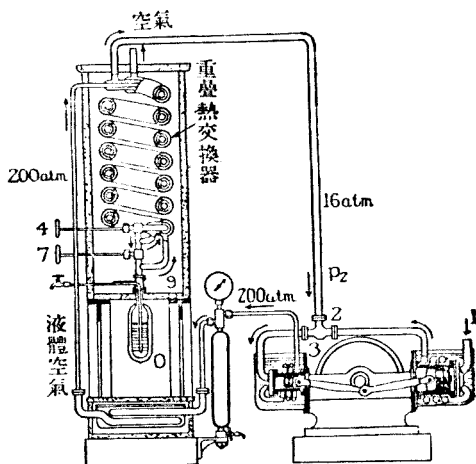
$$T_1 = \text{因熱交換而被冷之溫度}$$

$$C_{pom} = \text{高壓之空氣此熱}$$

$$q = \text{蒸發熱}$$



第 6 圖 林得式空氣液化器 (a)



第 7 圖 林得式空氣液化器 (b)



$$q \cdot xy \text{ (蒸發熱)} + xy C_{pm} (T_0 - T) \text{ (蒸發之氣體的寒冷)} + (1-y) C_{pm} (T_0 - T_1) \text{ (不液化之空氣的寒冷熱)} = C_{pom} (T_0 - T) \text{ (在交換器被冷之高壓空氣)}$$

又  $(1-y)q$  (不得液化之部分的蒸發熱量) =  $C(T_K - T)$  (由臨界溫度至  $T_1$  之液化熱量)

(由 200 atm. 自由膨脹而為 1 atm. 之場合)

$$\text{設 } P_0 = 75 \text{ atm.} \quad P = 1 \quad T_0 = 270 \quad T = 82 \quad q = 50$$

$$C = 0.4 \quad C_{pom} = 0.4 \quad C_{pm} = 0.245$$

$$y = 1 - \frac{C(T_K - T)}{r} = \underline{\underline{60\%}} \text{ (液化之\%)}$$

$$T_1 = 226.3 - 145.2 \times x$$

是即若使  $x$  增大，則  $T_1$  得降至  $-46.7^\circ\text{C}$ . 以下而迄於  $-191^\circ\text{C}$ .

又所要之動力，就液化空氣 1 kg. 言之，

$$W = \frac{1}{y(1-x)} ART_0 \ln \frac{P_0}{P} \text{ (高壓機之工作)} + ART_0 \ln \frac{P}{P'} \text{ (低壓機之工作)}$$

$$= 2.303 \times 0.069 \times 273 \left( \frac{1}{0.6(1-0.55)} \log \frac{P_0}{P} + \log \frac{P}{P'} \right) = 300 \text{ kcal.}$$

$$= 0.48 \text{ H. P. hr.}$$

$$\text{但 } y = 0.6, \quad x = 0.55, \quad T_0 = 273, \quad P_0 = 75, \quad P = P' = 1$$

實際林得機所要馬力

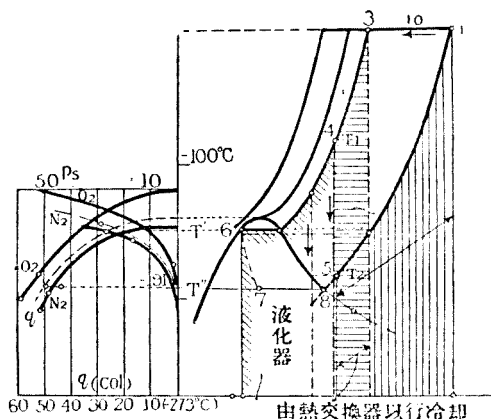
規模小者 3 H. P. hr./ 液體 1 kg.

規模大者 1.5 ~ 1.0 H. P. hr./kg.

最近之林得機，多用其他冷凍機（氨冷凍機），以預冷進入之空氣。

(ii) 克勞德(Claude)法 工業上空氣之液化，係由林得所創案，但其所用之自由膨脹之溫度降下，其效較少，故在初期，頗有困難。1902年克勞德用絕熱膨脹法使溫度降下，且又併用自由膨脹法，而在較低壓之液化於是遂告成功。彼把空氣壓縮約至 30~40 atm.，使其中之大部分（約  $\frac{4}{5}$ ）作絕熱的膨脹。此即克勞德法之特徵，其膨脹機正如以壓縮機逆轉而運用者然。其對於空氣以外之工作，用發動機收回其動力。殘存約  $\frac{1}{5}$  之壓縮空氣，以方纔氣化之低溫氣體冷卻而液化之（因壓力高，故液化），再令其自由膨脹以補絕熱膨脹能力之不足。但絕熱膨脹機之作動，究能否近乎絕熱，誠為重要問題。

克勞德因減摩劑之發見。及機械之改良等，始得全部解決之矣。



第 8 圖 克勞德液化 TΦ 曲線

空氣 1→3 壓縮約

近 30 atm.，因熱交換器而降其溫度至 4 ( $-100^{\circ}\text{C}.$ )，其一部分  $y$  (約  $\frac{1}{5}$ ) 更因冷卻而液化於 4 6。大部分之空氣，在 4 絕熱膨脹為一氣壓而至 5 ( $T_2$ )，以冷卻被壓之空氣。一方既經液化之高壓空氣，令由 6 之栓自由膨脹而至 7 ( $T'$ )。液化之液體的一部分，即行氣化(8 5 1)而

冷卻壓縮之空氣。(3 4).

今試就克勞德機之溫度關係試加考察。

在液化器：

$$(1-x)y(C_{pom}(T_1 - T') + q_0)$$

(高壓空氣由  $T_1$  冷卻為  $T'$  而液化之熱量) =  $(1-y)C_{pm}(T' - T_2)$

(由於絕熱膨脹的熱量) (11)

在熱交換器：

$C_{pom}(T_0 - T_1)$  (高壓空氣由  $T_0 \rightarrow T_1$  之冷卻)

$$= [(-y) + yx] C_{pm}(T_0 - T') \quad (\text{由於絕熱膨脹的熱量}) \quad (11')$$

$$T_1/T_2 = (P_0/P)^{\frac{k-1}{k}} = (\text{與各溫度無關係}) \quad (12)$$

例如用  $0^\circ\text{C}$ . 2, 1 atm. 之空氣的計算

設  $q_0 = 28 \text{ cal.}$ ,  $T' = -150^\circ\text{C.}$ ,  $C_{pom} = 0.3$ ,  $C'_{pom} = 0.27$ ,  $C'_{pm} = 0.24$

由(11), (11'), (12)式 (但  $x=0$ , 即假定無液體之蒸發)

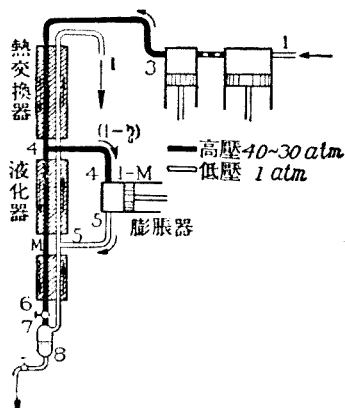
$$T_1 = 171^\circ\text{K}, \quad T_2 = 71.6^\circ\text{K}$$

$$y = 0.24$$

是即若令其 76% 絕熱膨脹, 則可得到 24% 之液化。

Claude 之理論上所要的馬力,

$$\begin{aligned} & \frac{1}{1-x} \left[ \frac{A}{y} RT_0 \ln \frac{P_0}{P} - \frac{1-y}{y} C_p (T' - T_2) \right] \\ & = \frac{1}{(1-x)} (180 \text{ cal.} - 8.2 \text{ cal.}) \end{aligned} \quad (13)$$



第9圖 克勞德液化器

又因自由膨脹而得液化之量，

$$1-x' = \frac{C(T-T'')}{q} \quad C=0.4 \text{ (液體之比熱)}$$

因此全所要之馬力，就 1 kg./hr. 之液體空氣言之，為 256 kcal. = 0.4 H. P.

如前所述，克勞德用 30~40 atm. 之低壓，可代林得之 200 atm.；但在高壓機械技術進步之今日，非可即視為決定的利點，蓋兩方均易於處理故也。克勞德之膨脹機，且略有麻煩之觀感。其收回電力，亦為甚少。就 1 kg. 之液體言之，兩法均為 1.00~1.50 H. P./(kg. 液體)，無甚差異也——普通以為克勞德法所要之馬力較少。——要之兩法各具特徵，其優劣難遽斷定。但液體若以氧為必要之製品時，則或以林得之法為佳也。

(iii) 海朗德 (Heylandt) 法 把克勞德法之壓力，改用 150~170 atm.，而導入膨脹機之空氣，約為 60~65% (Claude 約 80%)。因此所要之馬力得盡量的減低，且液體氧之製造，亦殊為優秀云。

(iv) 罕普松 (Hampson) 法 大體與林得法相似，但熱交換器之構造，則略加改良。此法目下英國用之。

**2. 空氣液化分餾** 空氣之成分，因時候與場所而有幾分變化，但普通之標準，有如第 7 表所示。

空氣之中，含有許多可供單獨使用之有用成分；但若更應用此等成分，不可不先將之分離。混合氣體之純化學的分離法，除  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}$  等化學性極強之物質外，頗有不便；若依氣體之原狀，而施以物理

第 7 表

	容 積 (%)	沸 點	蒸 發 熱
N <sub>2</sub>	78.03	-195.8°C.	47.65
O <sub>2</sub>	20.93	-182.95	50.92
CO <sub>2</sub>	0.03	- 78.5	—
Ar	0.932	-185.7	37.6
Ne	1.5 × 10 <sup>-3</sup>	-245.9	16.0
He	0.5 × 10 <sup>-3</sup>	-268.88	6.0
Kr	0.1 × 10 <sup>-3</sup>	-151.7	27.4
H <sub>2</sub>	0.05 × 10 <sup>-3</sup>	-243.9	108.5
Xe	0.01 × 10 <sup>-3</sup>	-109.1	24.0
H <sub>2</sub> O	0.1-3	+100	—

的分離法，亦無實用之價值。然而，混合氣體經一度液化，使成液體，然後因其沸點之不同而分離之，則極為易事。工業上空氣既可用林得法等而液化，空氣成分分餾之分離法，遂甚簡單而又經濟。此空氣分餾工業之所以得成立者也。

(i) 空氣中之水分及碳酸氣之除去 空氣之液化及分餾時，如果空氣中之碳酸氣與水分不完全除去，則機械之運轉時間，必大見短縮。蓋此等物質，在液化分餾器之纖細導管組織，能固化結冰而閉塞之。被閉塞之機器，不僅使分餾物之品質不良，且有爆發等之危險。如欲消除機器之閉塞，非使其再復歸常溫不可。若然，則機器將須重新冷卻，而及至得相當量之液體時，在一定之時間內，既不得製品，又徒費動力於無形。此種空費之動力，其量之大，且有出於意料之外。故水分及碳酸氣

能否充分除去，在此項工業，有極重要之影響。（如能充分除去，液化器可連續運轉至 100 日以上，否則約於 10 日間，即要中止。）

(a) 水分 空中之水分視溼度而定，普通約 1~2%。例 15°C. 及 100% 溼度 (12.71 g. H<sub>2</sub>O/m.<sup>3</sup>) 之空氣，等溫壓縮之，在 30 atm. 則為 0.4 g. H<sub>2</sub>O/m.<sup>3</sup>。倘因冷卻不完全，在 30 atm. 時假定其溫度為 50°C.，則約有 3 g. H<sub>2</sub>O/m.<sup>3</sup> 之殘存。設若以其原狀而進入液化熱交換器（壁溫在 -100°C. 以下），其必結冰甚多而使導管閉塞。故當其未入熱交換器之先，即要充分冷卻之。其乾燥器 (desiccator) 係一種冷卻塔（亦有置 CaCl<sub>2</sub> 於其中者），凝縮水可時時開門拔出之。進入熱交換器之少量水分 (1 g. H<sub>2</sub>O/m.<sup>3</sup> 以下)，即要結冰，可於相當時期，溶解放出之。水之 -65°C. 之飽和壓為 0.002 mm.，故其侵入 -100°C. 以下之部分的水分，可謂全無者矣。

(b) 碳酸氣 反之，CO<sub>2</sub> 之飽和壓在 -96°C. 為 158.7 mm.，而空氣之碳酸氣的分壓，不過  $0.03 \times 760 \times 30 = 6.84$  mm.，故全然未得除去；且在液體空氣之溫度，其蒸氣壓殆等於無（在 -175.3°C. 為 0.0000796 mm.），故液體中當有固體碳酸之混入，使液化分餾工程，發生不便。

在液化分餾器內，因其構造上之關係，要使碳酸氣有效的排除，實甚困難。故應在先前之工程除去之，方為合法。除去之方法如次：

1. 用苛性鈉液吸收常壓之空氣（溶液由蘇打塔落下吸收之）。
2. 用苛性鈉液吸收高壓之空氣。
3. 在常壓使空氣通過石灰塊或泥狀石灰棚（如不能充分除去時，更

裝入苛性鈉等於高壓側)。

4. 在 $-100^{\circ}\text{C}$ . 附近(高壓)用活性炭吸着之。

(1)之方法用之甚廣,但在常壓而行水洗,因壓頭之損失,使壓縮之能力減少(約10%),不為佳也,且除去之效率,亦非甚良。在(2)之方法,(1)之缺點較少。(3)因不用相當高價之苛性鈉,故可謂低廉,但容積既大,石灰等之取換,較費手續。(4)之方法對於碳酸氣之吸收有效,且吸收之碳酸氣,又可因常溫復活而逸去,故消費及取出之麻煩,自可省卻。

(ii) 空氣液化與空氣分餾 在空氣分餾工程,亦一度幾將全部空氣液化,故與液化工程共通之點甚多。然空氣分餾物之需要,較之液體空氣為甚大,故其分餾器普通亦較大。其次,分餾操作之目的物,非是液體而是氣體,故寒冷收回之工程,尤為完全。是即以少量之動力,應可處理多量之空氣。空氣成分之分離,理論上要若干動力?此事可在熱力學上考察之:

$$\text{設 } L = PV_1 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + PV_2 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}$$

$$V_1 = \text{O}_2 \text{ 之容積 } / \text{m}^3 \quad V_2 = \text{N}_2 \text{ 之容積 } / \text{m}^3$$

$$P = 1 \text{ atm.} = 10,000 \text{ kg./m}^3$$

$$\text{則 } 5150 \text{ m. kg.} = 0.019 \text{ H. P. hr./m}^3 \text{ (空氣)}$$

實際的例子:

	理論馬力	計算馬力	小型 大型 最良		
液分	34 cal. = 0.07 H. P. hr.	0.3 ~ 0.5	3 H. P. hr./kg.	1.5 H. P. hr.	1.0 H. P. hr.
餾化	0.02 H. P. hr.	—	0.4/m <sup>3</sup>	0.3	0.2

試就壓縮空氣量而考察之，則可因

$$(1.0 \times \frac{1}{3} = 0.33 \text{ H. P.}) : (0.2 \times 1.3 = 0.26 \text{ H. P.})$$

之比，而知分餾作業所得減少之工作，實際亦為僅少。此蓋兩工程之主要損失，在乎冷卻部之受熱，及單為溫度之降下即要多量之空氣，而此等之損失，在兩者無甚差異也。

(iii) 液體空氣之性質 空氣係以  $N_2$ ,  $O_2$  為主要成分之混合氣體，故其液體亦有此種成分者，自不待言。然  $N_2$  及  $O_2$  各異其沸點，故液體空氣在或溫度之成分，自不能與氣體同。

巴利 (Baly) 氏謂液體氣體之間，有

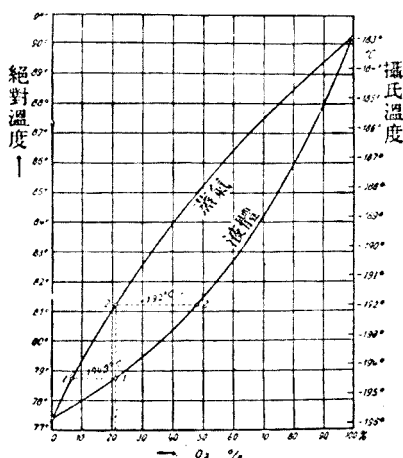
$$\log r' = a + b \log r$$

之關係。 $r = \left(\frac{O_2}{N_2}\right)$  液體， $r' = \left(\frac{O_2}{N_2}\right)$  氣體。第 10 圖為 Baly 之成分與溫度之關係。1 為含有 21%  $O_2$  之液體，即完全之液體空氣，其溫度  $-194.4^\circ C$ 。由液體空氣蒸發出來之最初蒸氣成分為 7%  $O_2$  (1)；

又空氣若至  $-192^\circ C$  時，則其一部分開始液化。其最初生成之液體成分為 48%  $O_2$ 。易言之，空氣溫度逐漸降低時，在  $-192.0^\circ C$  (2) 則開始液化，在  $-194.9^\circ C$  (1) 則全部液化完畢。

(iv) 液體空氣之蒸餾 液體

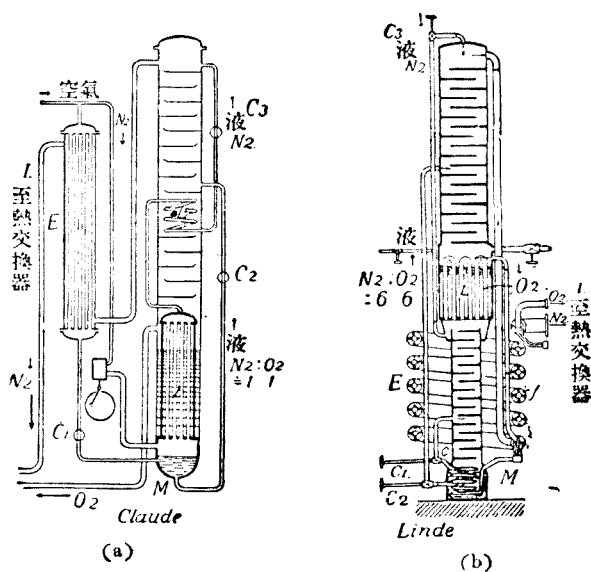
空氣之蒸餾，與普通之蒸餾 (酒



第 10 圖 空氣蒸餾曲線



精,石油等),在理論上不有差異。但(1)普通蒸餾,要化成蒸氣時,須由外部加熱,而在此時,則為要液體之生成或保存,反需要特殊之設計構造。(2)沸點之較為接近等,少有不同。因此,熱交換及保溫之適當,甚為重要,而構造自必較為纖細。其蒸氣壓等,又因壓力而有相當之差異,故該方面之注意,亦為必要也。第 11 圖克勞德及林得分餾器之略圖。在克勞德分餾器,由第一熱交換器到來之高壓空氣,大部分入於膨脹機,小部分通過第二熱交換器  $E$  (液化),經舌門  $C_1$  而自由膨脹為中壓 (4 atm.)。在林得式器,相當高壓之空氣有冷卻之必要,故全部在第二熱交換器  $E$  被冷,更受  $M$  之液體冷卻,由  $C_1$  舌門而自由膨脹。 $C_1$  之膨脹非即達到 1 atm., 乃是與  $M$  之液體之壓同為 4 atm. 之程度。由



第 11 圖 氧素氮素分餾器 (a) 克勞德式 (b) 林得式

4 atm. 之液體中蒸發之蒸氣，在克勞德式則昇上細管，在林得則昇上分餾段，直接（林得式）或間接（克勞德式）與液體接觸，遂被冷卻，成為富於氮之蒸氣，更  $L$  於處液化（理由後述），由  $C_3$  而自由膨脹至 1 atm. 附近。由  $C_3$  出來者，大部分為液體氮，溫度又極低。故由  $C_3$  導入於塔頂部之液體，其所發出之蒸氣，全不含有  $O_2$ 。此液體即由蒸餾段落下。 $M$  處貯蓄之液體，即上述之部分凝縮者，其所含之  $O_2$  約為 35~40%。此液體，由舌門  $C_2$  自由膨脹至 1 atm.，而送入塔之中部。此物可用以冷卻氧氣之原料，或供不純氮氣之原料。在  $L$  蒸發之蒸氣，受頂部落下之液體洗滌，愈上昇，愈為純氮。

$L$  或  $L'$  所貯之液體，能被熱至相當之溫度，故由彼處發出之蒸氣，大部分為氧。但欲得近於 100% 之氧，應將該液體導入於另一塔而分餾之。——如設計得法，雖在上述之裝置，亦可得相當高濃度之  $O_2$ 。

（v）蒸餾理論 關係液體空氣之蒸餾，應特加記述者，厥為：(1) 高壓液體氣體之部分蒸發及凝縮，(2) 利用自由膨脹之冷液體的生成，(3) 熱交換之完全，(4) 蒸餾工程之節制等是也。

如第 12 圖所示，液體之蒸氣成分，隨壓力而變化。例如高壓（例如 5 atm.）液體氮之溫度，可以低壓（例如 1 atm.）液體氧之溫度保存之。在第 11 圖之  $M$ （分離室）部分大約為 4~5 atm.，故假定其為  $-175^\circ\text{C}$ ，其蒸氣亦為  $-175^\circ\text{C}$ ，而  $O_2$  約為 20%。其在  $L$  處，設以氧之沸點由外部冷卻之，則其蒸氣殆不含有  $O_2$ 。此蒸氣再加液化。此液體在  $C_3$  自由膨脹之。察其間之溫度壓力之關係，

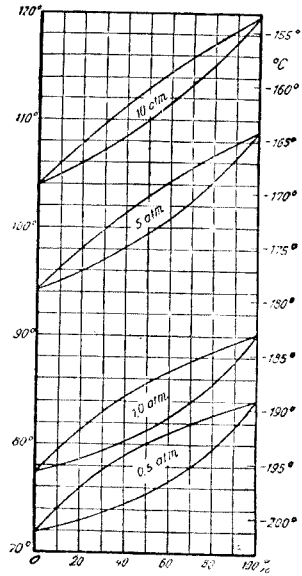
塔之頂部  $-195^\circ\text{C}$ .     $a_{T=90^\circ}=2.0$     壓力低下  $5-1.5=3.5$  atm.

在  $L$  (或  $L'$ ) 必要之溫度 =  $-195^{\circ}\text{C.} + 2 \times 3.5 = -188^{\circ}\text{C.}$

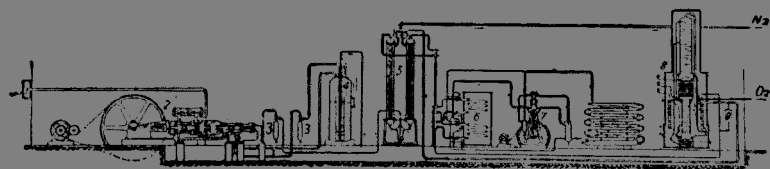
此時必要之液體的  $\text{O}_2\%$  = 75%

是即  $L$  之部分，以 75%  $\text{O}_2$  之液體冷卻之可矣。由 75%  $\text{O}_2$  之液體發出之蒸氣為 45%  $\text{O}_2$ ，故猶未得為純氧。此液體可另置於一塔精餾之。如氮之中混入少量之氧而無妨礙時，則直可使 45% 氧氣成為濃度較高者。此 75%  $\text{O}_2$  液體，由  $M$  處經  $C_2$  而運送於塔之中央部，蒸發其一部分之  $\text{N}_2$  而下降。此時發生之蒸氣，若假定  $M$  之液體為  $-175^{\circ}\text{C.}$ ，並由  $C_2$  膨脹而為 1.5 atm. ( $-175 - 7^{\circ}\text{C.} = -182^{\circ}\text{C.}$ )，則幾乎全部以蒸氣狀態，使由塔頂降下之  $-195^{\circ}\text{C.}$  之液體加溫，蒸發其  $\text{N}_2$ ，且使氧氣凝縮。故此塔之問題，為  $C_1 C_2$  開閉之比率，與塔之頂部蒸餾段之數是也。

液體空氣之分餾設計，並非甚難；因計算頗為冗長，故省略之。若依照上記之關係而考慮，可與其他分餾塔同樣處理之。此處之問題注重熱交換之完全。是即隔壁之液體或蒸氣之溫度差，在可能範圍，應使甚小為宜。是故此等器械，應用較薄之銅板管，且要相當之高度及表面積。又欲使液體與蒸氣之接觸良好，故精餾棚亦應施相當之設計（實際上與普通精餾器同樣構造）。



第 12 圖 壓力分餾之曲線

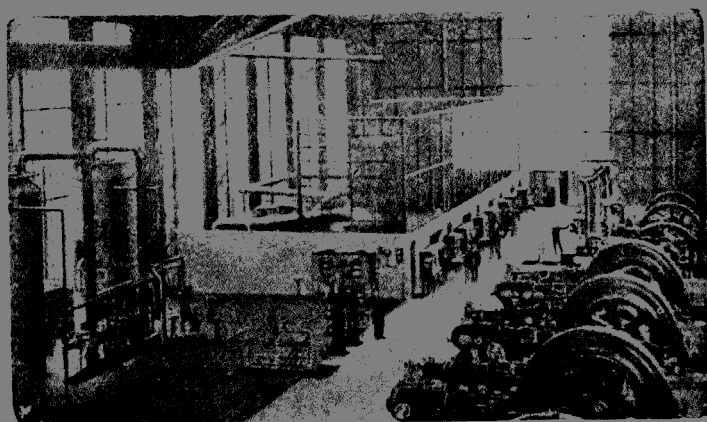


第 13 圖 林 得 空 氣 分 離 器

1. 空氣入口 2. 壓縮機 3. 分離水分(乾燥器) 4. 分離碳酸(苛性鈉塔)  
5. 熱交換器 6. 氮冷凍機 7. 氮壓縮機 8. 氧素氮素分離器

(vi) 氮氧分離之實際 氧氮之分離，日下依照上記之主旨行之。如斯可得到氮 99.90%，氧 99.7% 之程度（關於 Ar 之不純物，後述）。此時單為冷卻目的，致必要之液體，易於放出，而不純之氮或氧，因以濫費者，往往有之。越欲得純良之成分，則原料之空氣之損失，越難避免。有時且要放出液體氧等於無用之地。但此等之損失，可因適當之設計而減少之。

氮氧分離機，除上述林得、克勞德兩式之外，尚有海朗德式、特稜



第 14 圖 林 得 空 氣 分 離 工 廠

刻爾 (Tränkel) 式等。林得式以外之分餾器，均使用 (絕熱) 膨脹機。此等分餾機之構造雖甚相似，但各有其特色之設計。

第 14 圖為林得機之照片，第 13 圖即其圖面也。

第 8 表為曾經發表之氮氧製造費。

第 8 表

容 量	m. <sup>3</sup> /hr.	400	2000	4000	50(O <sub>2</sub> 小型)
動 力	H. P.	145	455	868	76
同 上	(1 m. <sup>3</sup> /hr.)	0.36	0.23	0.22	1.5
NaOH	kg.	0.83	4.5	9.0	0.43

(vii) 氮氧及液體空氣之利用 氮之大部分，供所謂空中氮氣固定之用。哈柏 (Haber) 法之氮由原料混合氣之製法，雖不用純氮，但其他之合成氮，則大抵使用由液化分餾得來之氮 (約佔氮總量之  $\frac{1}{2}$ )。故其合成器與規模，年年增大，現在已有數千 m.<sup>3</sup>/hr. 之裝置 (參照空中氮氣固定法)。現今之石灰氮 (lime nitrogen or calcium cyanamide) 工業，務求高純度之氮，故其使用最低廉之分餾氮，勢所必然。他如食料品之保存、消火等，亦有多少使用之。

氧可與氫 (2,100°C.)、乙炔 (2,450°C.)、煤氣 (1,800°C.) 等，合用而為高溫燈，供金屬熔接及切斷之用。近時因鐵材加工業之發達，故其需要極大。醫療方面，亦有使用之。

氧不僅可由空氣之分餾得之，在水之電解，亦可為氫之副產物。故由水電解及空氣分餾而合成氮，必有多量之氧副生焉。近時由於副產品之合理化，而考及氧之利用。

其利用法如 (1) 應用於高溫爐之事項 (製鐵、焦煤爐、水煤氣等), (2) 硫酸 (S 及  $\text{SO}_2$  之氧化) 之製造, (3) 高濃度  $\text{CO}_2$  之製造 (石灰爐等), (4) 氮之氧化等, 均極為注意者。氧之價格, 要力求低廉, 在經濟上固屬當然之事, 但使用純氧之爐, 與使用空氣之爐, 不能同一其設計, 理亦甚明。例如施行階段的燃燒法, 或生成氣體之循環法等是也。所用之氧, 不必為 100% 之物, 自不待言, 如用廉價之 45%  $\text{O}_2$ , 亦甚相宜。

液體空氣, 可貯於杜瓦(Dewar) 保溫瓶至相當時間, 供極端之冷卻及凍結之用。液體之氧, 近年有為過氯酸鹽炸藥之代用品, 供爆炸之用者。

3. 稀有氣體之分餾 空氣以氮氧兩氣為主要成分, 其他則為僅少, 其中所謂稀有氣體 (貴氣體) (rare gas; edelgase) 者, 為量不過 1%。當稀有氣體之性質及其製法尙未明瞭時代, 多為學術上之興味而研究, 工業上尙無多大意義。其後, 因許多研究者之努力, 始知此等氣體具有特異之性質, 而為他種氣體所望塵不及者, 且因林得、克勞德液化分餾製造法之發見, 遂對於此事有所留意焉。

稀有氣體不僅存在於空氣中, 即土壤中, 天然煤氣中, 或天空中均有之, 量雖不多, 分布至廣, 尤以 He 為然。

天然煤氣 (美國) 0.1~0.5He (2% 以上之例亦有之)。

隕石及放射礦石有含數 1/kg. 之程度者 (歐洲)。

其他之稀有氣體, 現今以空氣中所含者, 最堪注意。

(i) 氦(He) 石油井, 天然煤氣井或放射礦石中, 較之空氣中, 猶

有多量存在。美國之產量(天然煤氣)可及數萬立方呎,為全球之冠。氫之產出製造,係近年之事,1917年1 ft.<sup>3</sup> 1,500 美元之物,現值不過4.5仙。氫為最難液化之元素,其沸點為絕對溫度4.22°。因其性態與完全氣體最為接近,故用於氣體溫度計之製作,最為適當。

氫次於氫(H<sub>2</sub>)而為輕質氣體(比重0.1380,空氣=1),且吸着透過於固體之力最弱。又因全無化合性,故非如氫等爆發性之氣體也,有此顯著之特性,故其供飛艇氣囊用之氣體,最稱適合。美國之飛艇[e7號(5000 m.<sup>3</sup>),Shenandoah(54,000 m.<sup>3</sup>)等],即利用氫之例也。He與H<sub>2</sub>之比可至80:14而不起爆發。H<sub>2</sub>即在19~20%之間,爆發亦不持續,故亦比較的安全。

美國飛艇所用之He,以數萬m.<sup>3</sup>計。歐洲方面,係將放射性礦石熱至1000°C.附近而製得氫。由液體空氣之分餾法,另述於後;但由空氣以製氫,經濟上誠無意義也。

(ii) 氬(Ar) 此為稀有氣體在空氣中量之最多者,其沸點在氮與氧之間(-185.7°C.)。其沸點略較近於氧,故普通所稱為純氧者,亦難免雜有相當之氬於其中(例96~87%O<sub>2</sub>,3~4%Ar,1%N<sub>2</sub>)。Ar較N<sub>2</sub>尤乏化合性,且較N<sub>2</sub>之分子量尤高。Ar可用於氣體溫度計。其最顯著之用途,即為白熱電燈球之充填物。初期之電燈為要防止白熱絲之氧化,曾使用真空,但因白熱絲之蒸發既多,壽命亦短,且又不宜於高溫(發光效率不良),故改用氮氣充填。然Ar之分子量高於N<sub>2</sub>,熱之傳導度亦較少(在高溫亦然),故白熱絲之溫度得再上昇,而高效率之發光燈因以製得。但單獨使用氬,線間易生弧光,仍為電球之未盡妥,故現在多

用  $N_2$  16%, Ar 84% (約) 之混合氣體, 且使為  $\frac{2}{3}$  atm. 而裝入。電燈之裝入氬者, 白熱絲之溫度得由  $2,100^\circ C.$  (真空) 昇至  $2,500^\circ C.$ , 其發光效率亦由  $3 \sim 10 L_m/W$  昇至  $10 \sim 25 L_m/W$ 。

現在之氬電燈, 僅限於 100V, 30 ~ 100W 之小型, 大型電燈, 因電熱放出之影響較小, 故不使用氬。Ar 之弧光電壓較小, 故於水銀燈之點火, 亦甚妥便。

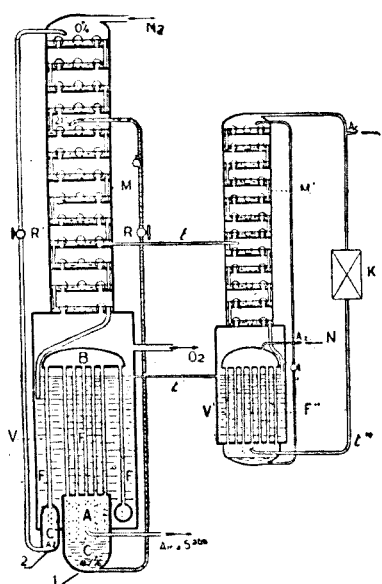
(iii) 氬之原料 (1) 空氣中含有氬頗多, 其製造亦非甚難, 但其他頗有趣味之原料, 如 (2) 由氨合成爐之循環氣體 (70.6%  $H_2$ , 23.5%  $N_2$ , 5.9% Ar), (3) 石灰氮製造爐中之氣體, (4) 利用純氧之燃燒氣體 (5% Ar, 95%  $CO_2$ ), 或以銅鐵吸收純氧後之殘氣 (4 ~ 6l Ar/360l  $O_2$ ) 等是也。尤其是 (2) 之氣體等, 例如依高壓之原狀, 以比較的低溫 (約  $-40^\circ C.$ ), 用活性炭以採取富於 Ar 之氣體, 亦成爲一種有趣之問題。

(iv) 空氣之分餾與氬的分離 第 15 圖即克勞德之 Ar 分餾器。左側爲  $O_2$ ,  $N_2$  之分餾器, 富於 Ar 之液體, 由精餾塔下部之  $t$  管導入於右方之氬塔。 $O_2$  液體 (殆不含 Ar) 則以  $t'$  管而使其流入。由  $t$  管導入之液體, 較  $O_2$  易於蒸發, 不絕的蒸出  $N_2$  及 Ar 而降下棚板, 終而落於  $O_2$  液體之貯室  $V'$ 。蒸發之 Ar 及  $N_2$  的一部分, 用  $K$  之壓縮機使其通過  $t''$  而至分離室。因受  $F''$  管之冷卻, Ar 之大部分液化 (高壓之故) 而貯存於分離室,  $N_2$  則行蒸發。分離室之液體, 自由膨脹而導往塔之頂部。此液體有 Ar 成分甚多, 且在  $O_2$  不能多所蒸發之低溫度。棚之下部之溫度較高的液體, 其所蒸發之  $N_2$ ,  $O_2$ , Ar 之中,  $O_2$  受上面降落之液體的影響而液化。 $N_2$  既逐漸由  $V$  逃出, 故塔頂部之氯化氣體, 亦漸

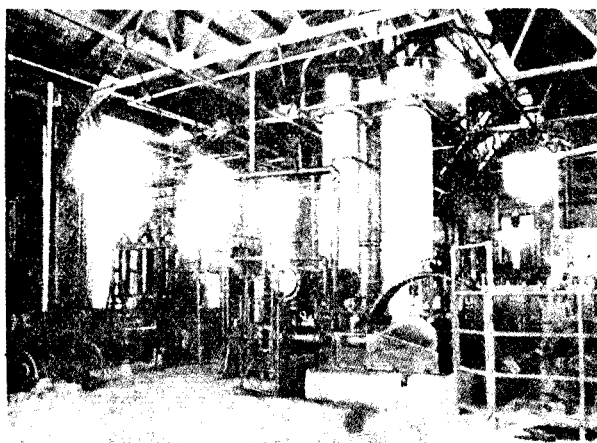


富於 Ar。如斯所得之氣體爲 75% ~ 60% Ar, 18 ~ 24% O<sub>2</sub>, 1 ~ 2% N<sub>2</sub>。此氣體或更導入第三之精餾塔, 或施用化學方法, 使 O<sub>2</sub> 與 H<sub>2</sub> 共同燃燒, 而再以 Na, K, Cu 等除去之, 則成爲 98% Ar, 1 ~ 2% N<sub>2</sub>。在 Linde 法, O<sub>2</sub> 略有空費, 該法用三個塔, 把所得之 60% Ar, 10% O<sub>2</sub>, 30% N<sub>2</sub>, 用 Cu, K, Na 精製, 得 90.5% Ar, 0.5% N<sub>2</sub>, 0.1% 之製品。

Ar 若供白熱燈之用, O<sub>2</sub> 之存在能損害白熱絲之性狀, 故非充分



第 15 圖 (a) 氬分離器



第 15 圖 (b) 製氫工廠

除去之不可。

(v) 氖及氖燈 氖(Ne)次於氦為低沸點之物質(-238.52°C.)，空氣之分餾時混入於 N<sub>2</sub> 之中。其最顯著之特性，即該斯勒(Geissler)管發光能呈美麗之赤色。以數 mm. 之壓(2 mm. 壓最為有效，但因電的條件，用數 mm. 之時甚多)將之封入管內，兩電極給與數萬伏(volt)之電壓，則氖顯赤色之光輝。其分光景為強黃及紅色，鮮麗而不為都市之微塵所遮蔽，能到達遠方，故近年氖燈招牌，供街頭廣告之用，極為盛行。原來氖燈招牌，僅為赤色，但一般之綠、青、白等，現亦有同樣之名稱。

第 9 表

Ne	紅(黃) 強	10~15L/watt	倘混入相當之 He 亦 不有變化，若封入於 黃色玻璃，則顯黃色。	冷電極性
Ne+H <sub>2</sub> +He	紅 強		若封入於綠色玻璃， 則僅顯綠色分光景。	熱電極性
Hg+Ar	青 強	15~20L/watt		

(陰極發光之氖光燈(neon glim lamp),其 Ne 之壓,約為 20 mm.)

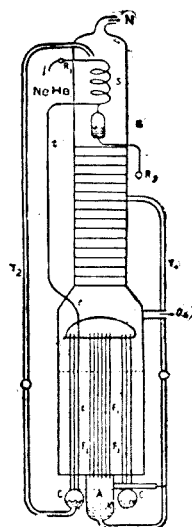
其他氣體之發光: He(黃), Ar(紅[低壓]、青、白), CO<sub>2</sub>(白 [2.5 L/watt]), N<sub>2</sub>(黃紅, 7L/watt), Xe(紫、弱), Kr(微光)。

4. 氖及氦由空氣之分離 Ne 及 He, 均較 N<sub>2</sub> 之沸點為甚低, 故在普通之液化器, 恆為氣體。欲將之分離, 只要不使 N<sub>2</sub> 蒸發可矣。

第 16 圖係克勞德分離器。普通將輸送 N<sub>2</sub> 液體於塔頂之管分為兩道, 以 T<sub>2</sub> 送 N<sub>2</sub> 液體, 以 t 送氣體 N<sub>2</sub> 及氣體 Ne, He 等, 依高壓之原狀, 而及於塔頂部之 S 蛇管。於是可使 T 之 -196°C. (N<sub>2</sub> 沸點) 液體撒

布於  $S$ 。 $S$ 中之氣體，因係高壓，故  $N_2$  幾及全部液化，而  $He$ ， $Ne$  則由  $R_1$  而逃出。此氣體約為  $Ne$  20%， $He$  30%， $N_2$  50% 之程度。以此狀態亦已可供  $Ne$  之用途；倘要再加精製，可更降低溫度，用活性炭以分離  $N_2$ ；抑欲更使  $Ne$  及  $He$  分離，可在高壓之下(100 ~ 200 atm.)，以液體氮，液體氫，或活性炭分離之可也。如斯所製得者，為  $Ne$  75 ~ 78%，優良品 99%，1%  $He$ ， $He$  25 ~ 23%；優良品 98 ~ 99%，2 ~ 1%  $Ne$ 。

$Xe$  及  $Kr$  之含量甚少，且其性質亦未甚明瞭，故現無有若何之工業的價值。此兩者之沸點均較  $O_2$  為高，例如將液體氧於  $-190^\circ C$ 。(在  $-190^\circ C$  之蒸氣壓， $Kr$  7.5 mm.,  $Xe$  0.04 mm.) 行真空蒸發，則可得之。其精製法，係先將其中夾雜之  $O_2$  除去，用活性炭吸着  $Xe + Kr$ ，使其與  $Ar$  分離。



第 16 圖  
氮及氖分離器

### 關於空氣液化及分餾之文獻

G. Claude: Air Liquid, Oxygène, Azote, Paris, 1926.

L. Kolbe: (同上, 1920 年版德譯) 近版應亦有之。

Cottrell: (同上, 1920 年版英譯)

K. Drows: Verdichtete und verflüssigte Gase. 1928

(氣體一般的書籍)

Brauer d'Ans: Fortschritte in der anorganische Chemische

Industrie 1920 ~ 1928(I-IV)

( 記載德國主要之專利特許 )

Ullmann: Enzyklopädie der Technische Chemie (最容易到手,  
且有最新之記述。)

Luft, flussige(H. Hansen) 386 ~ 407 Bd 7 (1931)

Sauerstoff (H. Hansen, F. Pallitzer) 76 ~ 103. Bd 9 (1932)

Stickstoff (F. Pallitzer) 702 ~ 721 Bd 9 (1932)

Edelgas (G. Gohn) 103 ~ 118 Bd 4 (1929)

Handbuch der experiment Physik Bd. 9 (1929); Handbuch  
der Physik Bd. 11 (1926), Lehrbuch der Physik Bd. 3 (1926).

Z. für tech. Physik. Nr. 6, 1932 (Linde 九十歲誕生紀念號)

Ges. für Linde's Eismaschine 50 Jahre Kaltetechnik, 1929.

W. Schüle : Technische Thermodynamik, Bd. 2. 1923, 392 ~ 426

M. Laschin : Der Sauerstoff Halle, 1924.

„ : Der flüssige Sauerstoff. 1929.

化學總覽 稀有瓦斯, 昭和 6 年 3 月, 綜說

田中, 安藤, 無機製造工業化學, 上卷 (大正 13 年), 343 ~ 263.

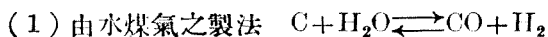
國米輝夫: 液體空氣爆藥 (大正 13 年)

### 第三章 氫

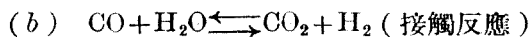
氫為最輕之氣體（0.0695，空氣=1），且為最容易得到之還元劑。氫與氧能爆發而化合，其與氯之反應，則成為近時合成鹽酸製造之工業。近年之大工業，如合成氨之殷盛，與煤炭、石油及油脂等之氫化工業之勃興，尤特使氫增加其工業的價值。故氫之製造應如何使其容易而且低廉，誠於此等化學工業極為關切之問題也。

氫不僅為化學工業之原料，其於機械之冷卻，飛艇氣囊之充填，家庭冷凍機蒸發劑等，用途甚廣。

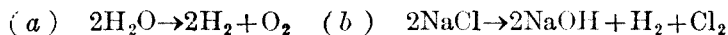
**1. 氫之原料** 氫為容易生成之原料，故其混在於化學工業之中間物中，為量甚多。然其純度之要求，每視用途而定，其他或因經濟上的關係，故原料之選擇，頗為複雜。



(a)  $H_2$  單獨分離（液化分離）

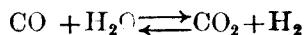
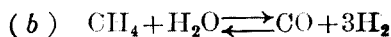


(2) 電解

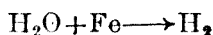


(3) 由焦煤爐煤氣

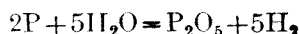
(a)  $H_2$  單獨分離（液化分離）



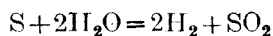
(4) 水蒸氣 (或高壓液體水) 與鐵之反應



(5) 磷之水蒸氣接觸氧化,



(6) 硫之水蒸氣氧化,



關於此等之詳論,均省略之。(2) 電解氫之外,普通含有  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ , 重烴, 及硫磷之化合物。 $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  等之除去, 頗為簡單,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  等之除去及其氧化等, 則有相當之困難 氮之合成, 尤要高純度之原料氣體, 故  $\text{N}_2$  以外之不純物, 殆全不容許存在。上記之中, (3b), 4~6, 或因反應效率之不良, 或因原料之高貴, 尙未見其充分工業化也。

最普通者: 電解氫, 水煤氣接觸氧化, 及液化分餾法等是也。要選何種, 須視電力, 煤價, 設備之大小, 副產物之利用等而定。焦煤爐氣體之  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  等, 欲使轉換而為  $\text{H}_2$  良非易事。倘  $\text{CH}_4$  及  $\text{CO}$ , 得以其原狀而他用之, 則用物理方法將其分離可也。例如用  $\text{CH}_4$  與  $\text{CO}$  於焦煤爐之加熱, 或為都市煤氣以供給高熱量之燃料氣, 或為其他合成物之原料, 亦無不可。如規模不甚大時, 以焦煤爐氣體為氫之原料, 尤為最低廉者矣。(Dodge: Chem. Met. Eng. 1929, 六月)。

本稿因恐與燃料, 電化學或其他重複, 故僅就氫之液化分餾記述之而已。(氮氣固定工業之項參照)。

**2. 由焦煤氣爐 (或水煤氣) 分取氫法** 1914 年 (D. R. P. 361,984) 布隆 (Bronn) 發明一種方法: 將焦煤爐氣壓縮至 10 atm., 除去  $\text{CO}_2$  及

其他不純物，用液體氮冷至  $-40^{\circ}\text{C}.$   $\sim -50^{\circ}\text{C}.$ ，再經熱交換器之冷却，用液體氮洗滌之後，得  $3\text{H}_2 + \text{N}_2$ 。其後克勞德之液體空氣公司，於 1921 年（法國專利 541,647 號）用氫氣之膨脹機，使其他之氣體液化。

焦煤爐氣及水煤氣之成分及其性質如次：

第 10 表

成 分	$\text{H}_2$	$\text{N}_2$	$\text{CO}$	$\text{CH}_4$	$\text{C}_2\text{H}_4$	高碳化氫	$\text{CO}_2$
沸 點	$-252.7^{\circ}\text{C}.$	$-195.8$	$-190$	$-191.4$	$-103.9$	$-88.3 \sim +80$	$-78.5$
水 煤 氣	44~52%	3~7	39~44	—	—	—	3~7
焦煤爐氣	50~57%	6~12	5~7	22~25	1~2	3~4	2~5

其中  $\text{CO}_2$  可用水或苛性鈉吸收（高壓），高碳化氫可用高壓油洗滌除去之。此時若用適當溫度之液體氮（壓力適當調節）冷却，可得沸點適宜之餾出物。即

$$\frac{V_1 - K_1}{V_{11}} = \frac{P_1}{P - P_1} \quad (14)$$

$\therefore K_1 = f(\text{溫度, 分壓})$

$$\left\{ \begin{array}{l} V_1 : \text{凝縮性蒸氣量} \\ V_{11} : \text{不凝縮性蒸氣量} \\ K_1 : \text{在溫度 } t \text{ 凝縮之蒸氣量} \\ P_1 : \text{凝縮性蒸氣之飽和壓}(t^{\circ}\text{C.}) \\ P : \text{凝縮性蒸氣之分壓} \end{array} \right.$$

例如假定焦煤爐氣中有苯 ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) 0.5%，其  $760 \times 0.005$  之分壓尚未達到其  $20^{\circ}\text{C}.$  之飽和壓 75 mm.。倘將之壓縮至 20 atm.，且使爲  $-20^{\circ}\text{C}.$  (飽和壓 5.8 mm.)，則可收回其大部分 (Landolt: Phys. Tabellen

291r.)，大約每噸之焦煤可得 1 kg. 之苯。又大部分之乙烯 ( $C_2H_4$ )，可以熱交換器  $-140^\circ C.$  之溫度而分離之。(分壓 = 152 mm., 飽和壓 = 45 mm.)。

其次假定甲烷 ( $CH_4$ ) 為 25%，

$$760 \times 20 \times 0.25 = 3800 \text{ mm.},$$

故由  $-130^\circ C.$  左右，則開始凝縮，在融點 ( $-184^\circ C.$ ) 附近，其飽和壓為 70 mm. 之程度，故全甲烷之 95% 以上，得以分離。

如斯將  $C_6H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $CH_4$  等凝縮後之氣體，含有  $H_2$  70~80%，其他則為  $CO$  及  $N_2$ 。

$CO$  及  $N_2$  之分離，按林得-布隆 (Linde-Bronn) 之方法，係用液體氮洗滌，申言之，即將液體氮冷凍機特製之液體氮，導入於此混合氣體，使其充分接觸。因與  $CO$  及  $N_2$  之沸點，約僅為  $6^\circ C.$  之差，故其分離，非使彼此間得適當之接觸，不可也。

克勞德用膨脹機使氫（及氮）絕熱膨脹而使  $CO$  之大部分凝縮。氫之膨脹機所用之潤滑劑，不外乎液體氮 ( $-208^\circ C. \sim -210^\circ C.$ )。蓋此又能補助氫之寒冷度之不足也。

第 17 圖為克勞德之  $CO+N_2+H_2$  分離機。高壓之原料氣體，通過熱交換器  $E$  及  $G$ ，而至分離室  $\delta$ 。其一部分既被液化 ( $CO$  及  $N_2$ ) 之蒸氣，昇上細管  $F$  時，受一氣壓之  $CO+N_2$  液體所冷卻，其大部分因以凝縮。夫僅如是者，溫度仍不免稍高，故使高壓氣體 ( $H_2$  為主要) 絕熱膨脹。膨脹之潤滑劑及冷凍補助用之  $N_2$  由  $F$  而入。如斯非常之低溫，所生之  $H_2$ ，殆不含有  $CO$  者矣 ( $CO$  之固體溫度)。



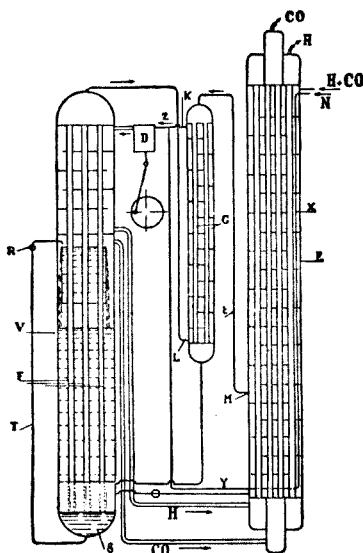
### 林得及克勞德兩精製法所

需之動力，無大差異；但林得有獲得高壓  $H_2$  之特長，克勞德有  $H_2$  之純度較高之利點。

氫之液化分離法，其小規模簡單之實施，亦屬可能，且焦煤爐氣之甲烷，苯，乙烯，丁烷等，亦得分離，倘實施方法適當，可為有利之工業。此等方法，目下法，德，比諸國，均有用之。著名之塞尼山 (Mont Cenis) 法，即使用此法之一例。

其容量可得 500 cb. m. ~ 2,000

cb.m./hr. 之氫，而  $1000 m.^3 H_2 + 350 m.^3 N_2$  所費之動力，為 900 H.P.hr. 云。



第 17 圖 氫分解器 (克勞德式)

### 關於氫之分離之文獻

G. Claude: Manufacture of Hydrogen by the Partial Liquefaction of Water Gas and Cokes Oven Gas. (Faraday Soc. General Discussion: the Generation and Utilization of Cold. 217.)

Bronn: Über die Zerlegung des Koksovengases durch Tiefkühlung. (Z. für Kompr. u. flüssige Gase, 1929. 578.)

Neues aus dem Gebiet der Gaszerlegung. (Z. f. d. gesamte

---

Kält-Ind. 1927. S. 205.)

K. Drews: Verdichtete und Verflüssigte Gase, 120.(1928.)

H. S. Taylor: Industrial Hydrogen. 90.

A. Stavenhagen: Wasserstoff, (Sammlung Vieweg),1925.

## 第四章 碳酸氣及乾冰

碳酸氣在空氣約佔 0.03%，其為燃燒或碳素化合物之最終生成物，到處皆有多量產生。植物攝取空中之碳酸氣，合成為自體之醣類，動物則以之為體內燃燒物而排出，如斯以分擔一部自然現象之循環的職責。

碳酸氣在常溫常壓為氣體，其沸點  $-78.5^{\circ}\text{C}$ ，臨界溫度  $31.35^{\circ}\text{C}$ ，臨界壓力  $72.9\text{ atm}$ ，固化之溫度及壓力為  $-56.6^{\circ}\text{C}$  及  $5.28\text{ atm}$ （三重點）。由是可知  $\text{CO}_2$  為一種易於液化固化之氣體，其性質與完全氣體差異頗多。碳酸氣溶於水，則生  $\text{H}_2\text{CO}_3$  而呈酸性。

**1. 碳酸氣之原料** (1) 碳酸泉，(2) 碳酸泉或碳酸鹽之酸或熱分解，(3) 醱酵生成物，(4) 炭質物之燃燒生成物，(5)  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ （接觸氧化）等，分布至廣。由 (1) ~ (3) 之製法，可得純粹或高濃度之製品，(4) 則往往含有多量之氮及炭質物中之不純物。

### 2. 碳酸氣之用途

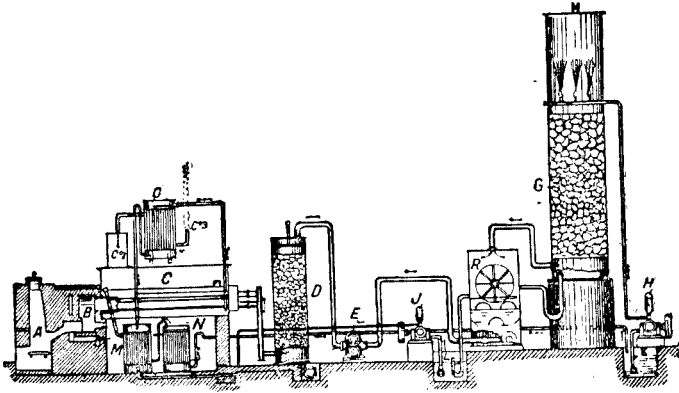
工業原料或製造原料：

- (1) 氨鹼法
- (2) 製糖之碳酸化法 (carbonatation)
- (3) 脲 (urea) 之製造，及依石膏法之製硫酸銨
- (4) 清涼飲料之製造

壓縮之  $\text{CO}_2$ ，可用於滅火器，貯藏，冷凍器；固體碳酸，可用於冷凍

貯藏及安全炸藥等。

3. 碳酸氣之採取及精製（吸收法）  $\text{CO}_2$  原料之低廉者，往往雜有頗多之不純物；因其用途每要純品，故精製工程於是必要焉。



第 18 圖 碳酸發生器及吸收器

茲以由焦煤燃燒氣採製之方法為例而申述之。第 18 圖  $A B$  處之焦煤，以充分之空氣令其燃燒，用汽鍋  $C$ （例）利用其發生熱以發生水蒸氣，溫度既經降下之燃燒氣體（ $\text{CO}_2$  18% 前後，欲得 19% 以上者甚難），則導入於塔  $D$ 。 $D$  中充填石灰石，使吸收氣中之塵及由焦煤中之硫所發生之  $\text{SO}_2$  及  $\text{SO}_3$ 。其次藉送風機  $E$  而送於吸收塔  $G$ 。後者例如高 30 米之塔，內部充填焦煤，既經降低約至  $40^\circ\text{C}$ 。之氣體由下部入，並令  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液由塔頂以噴霧狀而落下（ $K$  為溶液貯藏池， $H$  為唧筒）。 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  液吸收相當之  $\text{CO}_2$  後，乃入於  $F$  而與新來之氣體接觸。 $F$  備有撒液器及泡帽，使  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液便於氣體之吸收。吸收  $\text{CO}_2$  之溶液（含有  $\text{NaHCO}_3$ ），貯於  $L$ ，用唧筒  $J$  使其流入  $MO$  之豫熱器，因受

汽鍋之加熱，遂依  $2\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  之變化而放出其吸收之  $\text{CO}_2$ 。溶液可反復為吸收氣體之用。

如斯所得之  $\text{CO}_2$ ，即導入貯氣桶，供其他工程之用，或壓縮液化之，或為固體碳酸之原料。

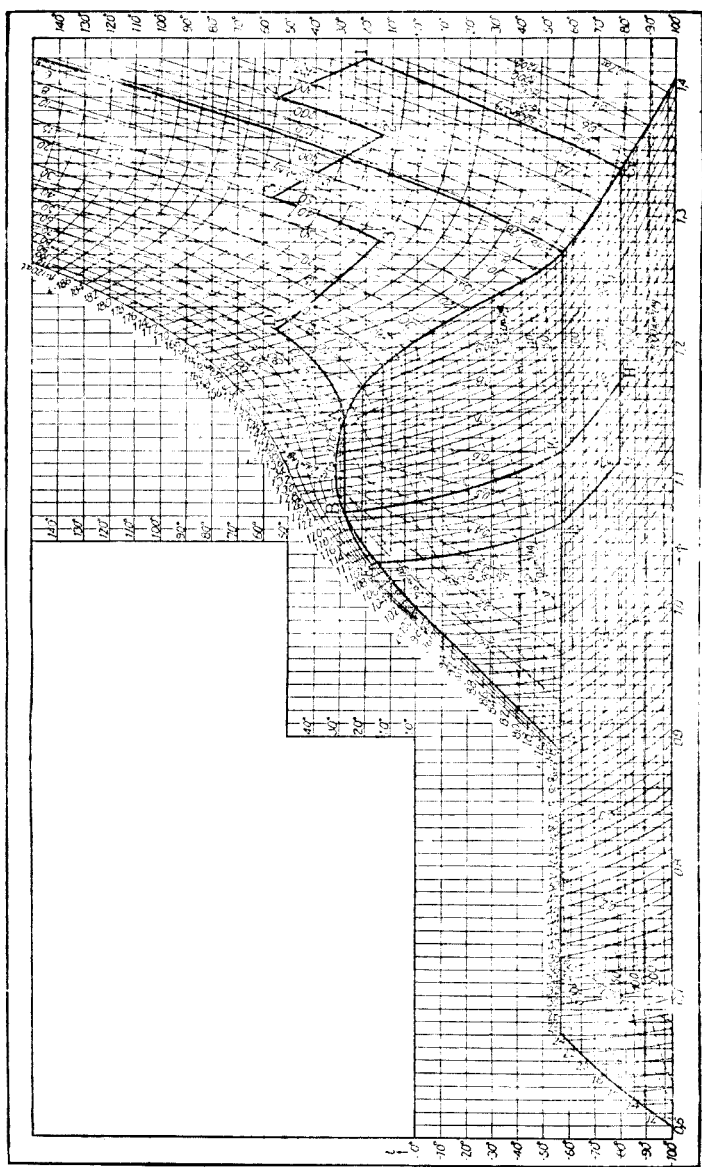
壓縮或固體碳酸之製造等，大抵需要動力。煤或焦煤之發生熱，非僅用於酸性碳酸鹽之分解，為熱量經濟計，普通可使發生蒸氣，或用發生爐 (gas producer)，藉其可燃氣以轉動發動機。總之，發生熱之最合理的利用法，在碳酸製造工業，誠為必要也。

發生氣體  $\text{CO}_2$  (18% 內外) 之內，約 70~80% 為  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液所吸收。此吸收能率之向上，及酸性碳酸鹽分解時混於  $\text{CO}_2$  之水分之除去，均極重要而應加適當之考慮者也。

如上所記，由燃燒生成物以採取  $\text{CO}_2$  之方法，為最普遍者；倘若使用石灰窯之氣體（約含  $\text{CO}_2$  30%），想亦甚有趣味也。但在此情形，所用之石灰爐，必為密閉式方可，故以發生爐氣或焦煤爐氣為燃料，當較適用。酸性碳酸鹽溶液之分解，即以氣體之顯熱，亦略足用。如工場中有剩餘之純氧可供燃燒之用，則更可得高濃度之  $\text{CO}_2$ 。倘僅是純氧之使用，致爐有過熱之虞，可使一部分之  $\text{CO}_2$  循環而沖淡之。

釀造醱酵槽之  $\text{CO}_2$ ，不多含其他雜質，若用為  $\text{CO}_2$  之原料，亦極相宜。惟因有使用密閉槽之必要，故非施某種之設計不可。現在清涼飲料等所用之  $\text{CO}_2$ ，除醱酵  $\text{CO}_2$  之外，尚有用天然  $\text{CO}_2$  或用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  分解  $\text{CaCO}_3$  以製得之者。

4. 碳酸氣之液化及固化 第 19 圖為  $\text{CO}_2$  之  $T\Phi$  曲線。15°C. 1 atm.



第 19 圖 碳酸之  $\text{CO}_2$   $T\Phi$  曲線表

之  $\text{CO}_2$  (1) 以 polytropic 方法壓縮至 3 atm. (2) 而冷之 (2'), 經第二段 15~17 atm. 壓縮 (3), 復冷之 (3'), 第三段壓縮 (D) 至 65~70 atm., 乃沿等壓線冷之, 用水冷卻至約 25~27°C., 則開始液化。此液體縱令加溫至 60°C., 猶得於 120~150 atm. 以內保存之。是即普通之鋼製容器 (bomb), 可用以貯藏之而無妨。但若含有空氣或其他氣體時,  $\text{CO}_2$  之分壓減少, 其液化不充分, 而容器之容量亦大為減少, 不可不注意也。

圖中  $A B$  間之熵, 在高壓 (65~70 atm.) 之下, 其變化極小, 易言之, 即  $\text{CO}_2$  液體之凝縮熱 (或蒸發熱) 極少也。此亦即  $\text{CO}_2$  液化及使用之利點。液體  $\text{CO}_2$  在  $B$  之溫度及熵者, 若令其自由膨脹, 則沿膨脹曲線  $BKH$  而降低其溫度。該曲線之所以成爲性質互異之二線  $BK$  與  $KH$  者, 實因在 -56.6°C. 之際,  $\text{CO}_2$  由液體轉變而爲固體故也; 其壓力爲 5.25 atm., 是即在該溫度或壓力以下時,  $\text{CO}_2$  即行固化也。

由圖可以見出: 在  $K$  僅有  $ck/cc'$  % 可行固化。是即高壓雖能使其全部液化, 但不能使其全部固化。 $K$  點若較近於  $C'$ , 則其產量亦較增加。故欲得固體時, 用不固化之冷  $\text{CO}_2$  氣以冷卻高壓之氣可矣。設先以水冷卻, 繼又因熱交換而冷卻, 則可依其自由膨脹而使其至  $LG$ , 以增加固體之得量。熱交換越完全, 固體之得量越多, 而對於固體生成量所需之動力, 亦因以節省。

製造固體碳酸所要之動力, 理論上爲 4.8 H.P. hr./100 kg., 實際則多在 8~15 H.P. hr./100 kg. 之範圍, 其效率視壓縮及膨脹之段數及冷卻熱交換之完全 (或固化效率) 等而異。

5. 工業上固體碳酸之製造 1922 年美國開始固體碳酸之製造工業，其後德國（1928），英國（1929），日本（1928）等，亦有此種新工業勃興。現在以美國之乾冰工廠（Dry Ice Corporation）為最大。

工業上製造固體碳酸之重點，有如下之諸條項：

(1)  $\text{CO}_2$  原料氣體之發生與熱能之利用。

(2)  $\text{CO}_2$  原料氣體得量之增加。

(a) 燃燒氣中， $\text{CO}_2$  之濃度要大（所用之焦煤的揮發分要小）。

(b) 碳酸氣吸收之經濟。

(3) 固體碳酸得量之增加。

(a) 水冷之完全。

(b) 在自由膨脹之前，其冷卻熱交換之完全。

(c) 自由膨脹器之完全。

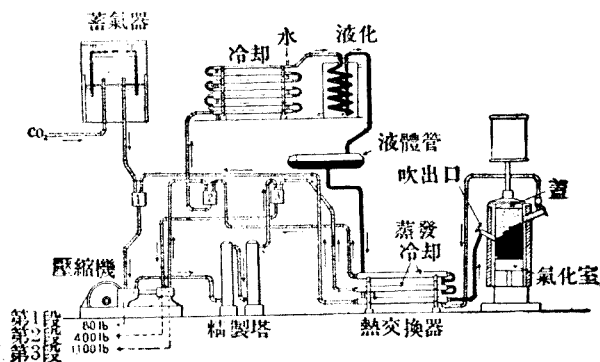
(d) 冷卻保護尤其絕熱膨脹之完全。

(4) 固體碳酸中不純物混入之防止。

固體碳酸之因自由膨脹而生成也，若使高壓液體吹出於布袋而製取固體時，其得量約為 25%，工業上則可得到 30~50%。第 20 圖即乾冰（dry ice）製造法之略圖。如圖所示：不固化之冷  $\text{CO}_2$ ，得藉熱交換之作用以冷卻進入之液體。且能使液體之一部分蒸發，助成液體溫度之低下。氣體之  $\text{CO}_2$ ，依其壓力之程度，可使復歸於壓縮機，循環液化之。（Chem. & Met. Eng. 1931, 5 月號）固體碳酸生成機，欲使既經自由膨脹之雪狀碳酸，能够保存至相當程度時（約 20 分鐘），可以 400



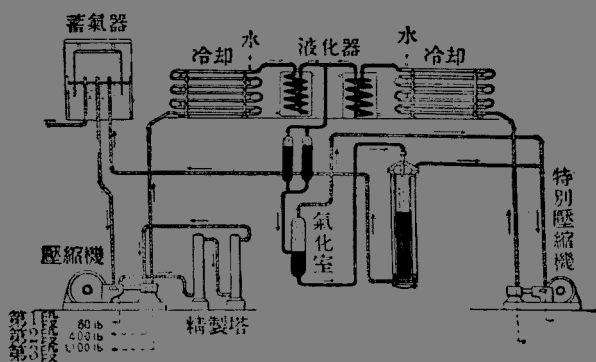
kg./12.5 cm.<sup>2</sup> 之水壓機壓縮，使成爲堅實（比重 1.57~1.60）之製品。



第 20 圖 美國乾冰工廠製固態碳酸之設備

乾冰若用於食品之貯藏時，因有不快之臭，故成爲一種問題。此因  $\text{CO}_2$  中之不純物（原料中之硫黃有機質分）及壓縮機之油質分等所致也。除去之法，可設精製塔及用矽酸膠（silica gel）等吸着劑分離之（水分亦得因此而除掉）。

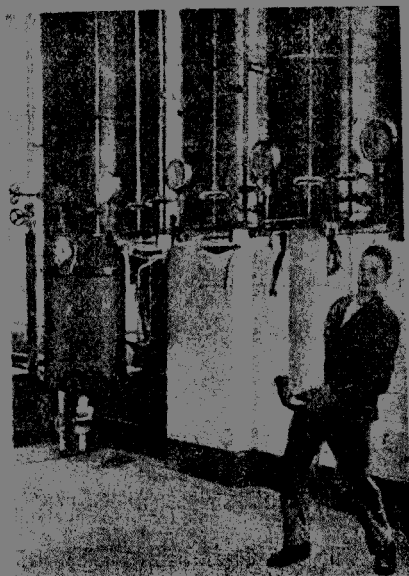
固體碳酸，尙有一個饒有趣味之新製法，即卡巴（Carba）法是也。歐洲及加拿大等地，業已實施，與美國之乾冰工廠（Dry Ice Corporation）法，殆成兩大派。其方法利用  $-56.65^\circ\text{C}$ . 之  $\text{CO}_2$  的三重點。在此溫度，因固體液體氣體之共存，故可得濕潤之碳酸雪。倘令其變爲 1 atm.，則液體部分將固化而成密緻之塊狀。此正與乾冰法中粗雜雪之壓縮法互爲對照者。自理論上言之，雪之集塊有甚多氣孔，若用大壓力壓縮之，則雪片受壓必液化而再固化，當可想見。卡巴法究能否使 5.28 atm. 之壓力均一的引下而爲 1 atm.，亦係一個問題，但其製造原理，實甚有趣也。



第 21 圖 卡巴法製固態碳酸之設備

乾冰法之碳酸比重為1.57~1.60, 卡巴法無壓縮, 比重為1.45。總之, 卡巴法可省略水壓機之使用。

第 21 圖即卡巴製法之略圖, 其固體碳酸變成塔, 先要保持 5.28 atm., 中貯固體液體之混合物。取出時, 開其下部之管, 使為 1 atm., 則  $-56.65^{\circ}\text{C}$ . 降為  $-78.9^{\circ}\text{C}$ ., 成一塊之固體, 可不用水壓機, 即依其原狀搬出之 卡巴法之膨脹管嘴, 係特殊之設計 (Alfred Salmony: Über das Trockeneis, 26)。



第 22 圖 卡巴法之取出碳酸

6. 用為冷凍劑之固態碳酸  
固態碳酸試與冰同為冷凍劑而

比較之：

(1) 冷卻能力之比率(同容積)爲

$$\frac{150}{80}(\text{氣液化熱}) \times \frac{1.45}{0.9} = 3.0 \text{ 倍。}$$

碳酸之冷凍能力，既較大於冰，而其運搬，又極爲簡單也。

(2) 不放出濕氣。碳酸不發出濕氣。乾燥  $\text{CO}_2$  之放出，且能防止食物之腐敗 (500 liter  $\text{CO}_2$  gas/kg.)。

(3) 視使用方法之如何，可得到甚低之溫度。

如投固態碳酸於酒精，可得  $-110^\circ\text{C}$ . 之低溫。近年對於小規模之冷凍，已發見其種種之應用。

#### 關於碳酸及固態碳酸之文獻

Dröws: Verdichtete und Verflüssigte Gase, 1928

Ullman: Enzyklopedie, f, 588 ~ 604 (Bd.6) Kohlensäure 1930  
(E. B. Auerbach)

Alfred Salmony: Über das Trockeneis, (Sammlung chemisch und chemisch-technischer Vorträge), 1933.

R. Plank und Kuprianoff: Die thermischen Eigenschaften der Kohlensäure in gasförmigen, flüssigen und festen Zustand (Z. für Kält-Ind., 63. 41. 1929).

J. Ind. & Eng. Chem., p. 519, 798, 256(1931); .....(1933).

Chem. Met. Eng., p. 135 (1931); 416 (1930).

Z. für Kälte-ind. 2(1931). 81 (1929); Heft (1929) 89 (1928)

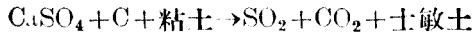
## 第五章 二氧化硫 SO<sub>2</sub>

SO<sub>2</sub> 爲硫酸製造之中間物，其產量至爲多大。此係一種易於液化之氣體(沸點-10°C.)，具有強烈之刺激臭。溶於數十倍之水，生 SO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O = H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> + 7700 cal. 之亞硫酸。

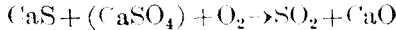
### 1. 二氧化硫之製造法

(1) 硫黃或硫黃化合物(鐵, 銅, 鋅硫礦)之燃燒

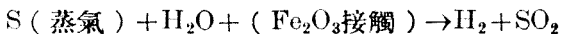
(2) 硫酸鹽之分解



(3) 製鐵之高爐鏷(含 CaS 1~2.5%)



(4) 馬克道挨爾 (Mac Dowell) 及 邁爾 (Meyer) 法 (1928)



各法之詳論，概從略。第(1)法最爲普通，自不待言，該燃燒氣中約含 7% 之 SO<sub>2</sub> 若製造硫酸，可依其原狀或除去其微量之雜質，然後送入鉛室或接觸室便可；但如果爲 SO<sub>2</sub> 之製造，則其中所含 80% 以上之 N<sub>2</sub> 氣，非加處分不可。倘使用富於 O<sub>2</sub> 之空氣以代空氣，則此燃燒氣中更可增加 SO<sub>2</sub> 之量 (CO<sub>2</sub> 之項參照)。(4) 法尙未見其工業化，但因有 H<sub>2</sub> 之副生，堪惹吾人之注意耳。因其理論上之吸熱量頗大，故其反應之進行及接觸劑之效應，自有問題在焉。

欲製得 SO<sub>2</sub>，可利用其對於水之溶解度而由氣體中分離之，次則加

熱收回之，此即根據亨尼士-什勒得 (Hänisch-Schröder) 之方法也。

問題全在乎化學工學上之思考及設計之如何，俾經濟上有利於進行耳。

今舉一例言之， $\text{SO}_2$  用於冷凍機時，倘含少量之水，亦能使鐵腐蝕（水分在 0.0025% 以上者不良），故其清除之方法，非加考慮不可。第 23 圖即什勒得 (Schröder) 之液體  $\text{SO}_2$  製造之略圖。由爐 *A*（有種種型式）通過除塵器 *B*（有用 Cottrell 電除塵器者），冷卻器 *C*，而入於

第一吸收塔 *E*。 $\text{SO}_2$  對於水之溶解度，溫度越低越大，故在可能範圍，務必完全冷卻之為佳。

濃度較高之  $\text{H}_2\text{SO}_3$  溶液，由第二吸收塔 *J* 循環而入於第一吸收塔。塔內充填

焦煤等物料，以促進氣體與液體之接觸。若用水吸收時，究能吸收幾何

之  $\text{SO}_2$ ，可以塔之高度，氣體及液體之流量等決定之，

塔內充填

焦煤等物料，以促進氣體與液體之接觸。若用水吸收時，究能吸收幾何

之  $\text{SO}_2$ ，可以塔之高度，氣體及液體之流量等決定之，

塔內充填

焦煤等物料，以促進氣體與液體之接觸。若用水吸收時，究能吸收幾何

之  $\text{SO}_2$ ，可以塔之高度，氣體及液體之流量等決定之，

塔內充填

焦煤等物料，以促進氣體與液體之接觸。若用水吸收時，究能吸收幾何

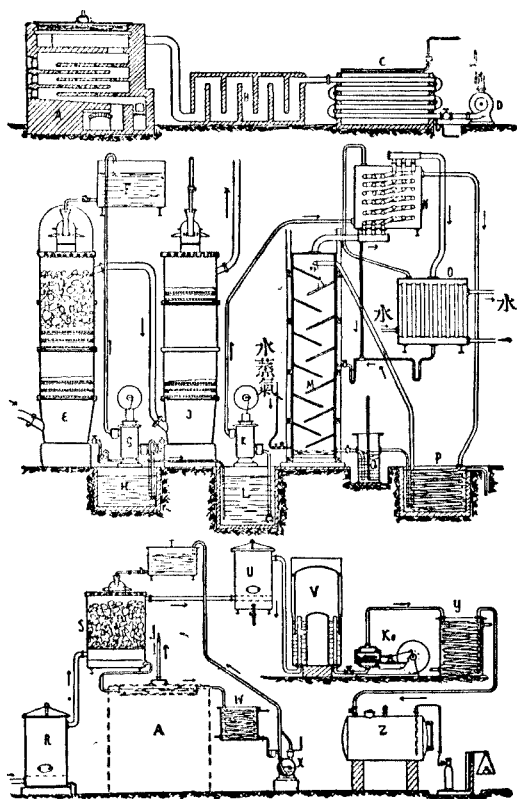
之  $\text{SO}_2$ ，可以塔之高度，氣體及液體之流量等決定之，

塔內充填

焦煤等物料，以促進氣體與液體之接觸。若用水吸收時，究能吸收幾何

之  $\text{SO}_2$ ，可以塔之高度，氣體及液體之流量等決定之，

塔內充填



第 23 圖 液態亞硫酸之製造設備

但其最高量，大體可由  $\text{SO}_2$  之分壓，與水之溶解度而推知之。按社武德 (T. K. Sherwood) 之測定 (Inl. Eng. Chem., 7, 745, 1925)

第 10 表

液 濃 度 g./1000 $\text{H}_2\text{O}$	氣 體 中 $\text{SO}_2$ 之 分 壓 (mm.Hg)		
	0°C.	20°C.	50°C.
0.2	0.25	0.5	1.5
0.5	0.60	1.2	4.8
1.0	1.20	3.2	12.0
1.5	2.80	3.8	20.0
2.0	5.10	8.5	31.0
3.0	9.90	14.1	82.0

**2.  $\text{SO}_2$  吸收塔之設計及計算**  $\text{SO}_2$  吸收塔之吸收狀態，或吸收塔大小之決定，對於此種工業甚為重要之事項。茲舉其計算之例於下 (Walker, Lewis & Mc Adams: Principles of Chemical Engineering (1927), 694頁參照)。

(i) 測定及假定: 處理氣體 1,500,000  $\text{ft}^3/24 \text{ hr.}$ ;  $\text{SO}_2$  之含量 3.5 % (容積)，同量 6,000  $\text{lb.}/24 \text{ hr.}$ ; 吸收塔截面氣體速度最高 1  $\text{ft.}/\text{sec.}$ ; 液速度 50  $\text{lb.}/\text{min.}/\text{塔底面 } \text{ft}^2$ ; 塔吸收最終之溶液，係用理論水量之 125%。

(ii)  $\text{SO}_2$  之水吸收平衡測定: (T. K. Sherwood: Ind. Eng. Chem., 17, NO. 7, 1925, 745),

第 11 表

lb. $\text{SO}_2/1000 \text{ lb. 水}$	1.0	2.0	3.0	5.0	7.0
$\text{SO}_2$ 分壓 mm.Hg	3.2	8.5	14.1	26.0	39.0

(iii) 塔截面積之決定：——

由氣體及氣體最高速度，

$$(1,500,000)(\text{ft.}^3)/ (24)(\text{hr.})(3,600)(\text{sec.})(1)\text{ft.}^3/\text{sec.}$$

$$= 17.3 \text{ ft.}^2$$

由  $\text{SO}_2$  及水量以求必要之水量，

3.5%  $\text{SO}_2$  ..... 26.6 mm. (分呎), ..... 0.00509 lb./lb. 水, ..... 理論  
 水量 820 lb./min., ..... (125%) = 1,025 lb. (水) + 4.17 lb. ( $\text{SO}_2$ )  
 /min., ..... 50 lb./min. 水量 /ft.<sup>2</sup> 底面

由此得塔之截面積 20.5 ft.<sup>2</sup>。

故氣體速度 0.848 ft./sec.

(iv) 氣體成分之計算或測定及吸收曲線之作成：——

由氣體成分及由前記之計算可得次表

第 12 表

	吸收塔入口	吸收塔出口	吸 收
$\text{SO}_2$	0.0947 mol/min. (26.6 mm.Hg) 6.05 lb./min.	0.0295 mol/min. (8.53 mm.Hg) 1.9 lb./min.	0.0652 mol/min. 4.15 lb./min.
$\text{H}_2\text{O}$	0.0637	0.0622 mol/min. 1.1 lb./min.	0.0015
$\text{N}_2$ 其他	2.54	2.54 mol/min. 72.9 lb./min.	—
合 計	2.70	2.63 mol/min. 75.9 lb./min.	0.07

根據上表，吸收塔入口之  $\text{SO}_2$  量（氣體中）為

$$6.05(\text{SO}_2\text{每分})/72.9(\text{N}_2\text{等每分}) = 0.0829 \text{ lb. SO}_2/\text{乾燥氣體 1 lb.}$$

其在出口處，

1.90 (SO<sub>2</sub> 每分) / 72.9 (N<sub>2</sub> 等每分) = 0.0259 lb. SO<sub>2</sub> / 乾燥氣體 1 lb.

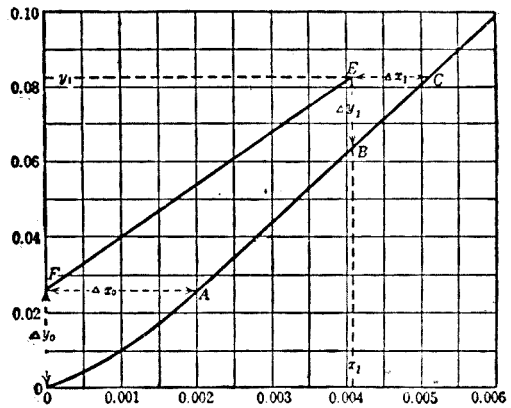
又溶液中之 SO<sub>2</sub>, 在出口為 0, 在入口則為

4.17 (SO<sub>2</sub> 每分吸收) / 1,025 (水每分) = 0.00407 lb. SO<sub>2</sub> / 水 1 lb.

第 24 圖之 *F*, 示塔

入口  $x =$  (溶液中 SO<sub>2</sub> 量) = 0,  $y =$  (氣體中 SO<sub>2</sub>) = 0.259; *E* 示出口  $x = 0.00407, y = 0.0259$ .

出口入口之間 (即塔之內部),  $xy$  之關係略成直線, 故直線 *EF* 示實際吸收的比率。在下之 *OABC*, 即將前述之平



第 24 圖 SO<sub>2</sub> 之吸收曲線

衡壓以 SO<sub>2</sub> lb./乾燥氣 1 lb. =  $y$ , SO<sub>2</sub> lb./水 lb. =  $x$  得來之理論的吸收曲線。圖中之  $\Delta x = x_c - x$  示溶液中 SO<sub>2</sub> 量之理論及實際之差, ——氣體中之 SO<sub>2</sub> 量相同——是即以此濃度差, 可表示其吸收之餘力。吸收速度, 即與此餘力為比例。同樣,  $\Delta y$  亦可表示氣體之餘力。

(v) 由所謂液氣境膜係數及其應用以決定塔之高度法: ——

若應用所謂境膜之觀念,

$$dW/d\theta = Ldx = K_L a A (x_c - x) dl = G dy = K_G a A (y - y_c) dl$$

$dW/d\theta$ : 吸收速度

$x$ : 溶液濃度

$y$ : 氣體濃度

$L, G$ : 液或氣之量

$a$ : 接觸表面積

$A$ : 塔斷面積



(或種條件範圍之定數)

$K_L$ :液境膜係數       $K_G$ :氣境膜係數       $dl$ :吸收層長度

由此,

$$\int_{y_0}^{y_1} \frac{dy}{y-y_e} = \frac{K_L \cdot A \cdot l_a}{G} \quad \text{或} \quad \int_{x_0}^{x_1} \frac{dx}{x_e-x} = \frac{K_L \cdot A \cdot l_a}{L}$$

$y-y_e$  或  $x_e-x$  可用 24 圖由圖面追求之。故若將此逆數描於縱軸以與  $y$  或  $x$  或橫軸作對, 則其面積表示  $\int_{y_0}^{y_1} \frac{dy}{y-y_e}$  或  $\int_{x_0}^{x_1} \frac{dx}{x_e-x}$  塔之設計時。如既知  $K_L$  或  $K_G$  及  $a$ , 則  $A \cdot l$  (塔容積) 可以算出。

$K_G$  為氣體速度 ( $g$ ) 及液體速度 ( $L/A$ ) 之函數, 且又因塔之內容物而異。按哈斯拉姆 (Haslam) 等之測定 (Chem. Met. Eng., 32 No. 10, 1925, 443) 充填 1 吋焦煤之塔以吸收  $\text{SO}_2$  時, 可用

$$\frac{1}{K_G a} = 210 + \frac{400}{0.3} \frac{1}{g^{0.8} (L/A)^{\frac{1}{2}}}$$

之式計算之。

$$\frac{1}{g^{0.8} \times (L/A)^{\frac{1}{2}}} = \frac{1}{\left(\frac{75.9}{20.5}\right)^{0.8} \times \left(\frac{1,025}{20.5}\right)^{\frac{1}{2}}} = 0.0954$$

$$\therefore K_G a = 0.00296 \text{ lb. SO}_2/\text{min. ft.}^3 \text{ (塔) , mm.Hg}$$

故吸收塔大小之計算如下:

$$\begin{aligned} \int_{x_0=0}^{x_1=0.00407} \frac{dx}{x_e-x} &= (\text{圖上積分}) = 2.75 = \frac{K_L \cdot a \cdot A l}{L} = \frac{K_G a A l}{H \cdot L} \\ &= \frac{0.0954 \times 20.5 \times l}{(0.002/8.5) \times 1,025} \end{aligned}$$

但  $H$  = Henry 定數, (在 8.5 mm.Hg 之壓為 0.002 lb.)

∴  $l = 10.9$  ft. (由圖上積分得之)

又由氣境膜之計算 ( $y$ ) 而得 8.2 ft., 但在此種情形, 吸收之抵抗, 以液境膜為主, 故 10.9 ft., 較可信用。

實際上塔之高度, 約要 50% 之安全率。

在實例, 吸收係數  $10 \text{ kg./1 m.}^3$  之廢氣中,  $\text{SO}_2$  之含量為 0.1 ~ 0.02%。若不用水而用鹽溶液, 例如以  $\text{KCl}$  2.5/100 溶液, 可增加其吸收量 10%, 以  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 則增加 0.75% [Hudson J. Chem. Soc., 127, 1932 (1925)]。又有使用海水或有機之液體(碳化氫等)者。吸收塔用 2 個至 5 個, 令濃度最高之溶液貯於  $L$ , 用唧筒  $K$  使其流通熱交換器  $N \cdot P$  而被熱, 然後導入  $\text{SO}_2$  之發生塔  $M$ 。水蒸氣由該塔之底部吸入, 以驅逐溶液中之  $\text{SO}_2$ 。此時亦有水分蒸發, 但得在熱交換器  $N$  及水冷卻器  $O$  凝縮, 復歸於氣體發生塔而循環。 $\text{SO}_2$  發生器, 亦有成爲真空 (24 ~ 27") 而行使之者。又若依照部分凝縮器之原理, 使用直立多管, 並以溶液冷卻多管之周圍, 或較有利 既經冷卻之  $\text{SO}_2$ , 導入於填有  $\text{CaCl}_2$  之乾燥塔  $R$ , 繼而入於濃硫酸之乾燥塔  $S$ 。在  $U$  處分離硫酸液後, 以  $K$  之壓縮機, 使爲 2 ~ 3 atm., 並以水冷之, 使成液體。被硫酸吸收之  $\text{SO}_2$ , 加熱分解之而復歸於塔 (第 23 圖參照)。

用真空法行  $\text{SO}_2$  之分離者, 先令通過壓縮機以除去水分, 再於高壓之下使用乾燥劑, 此種脫水方法, 極爲完全, 但其多費動力之點, 自應考慮者也。

3. 二氧化硫之利用  $\text{SO}_2$  以其不純 (含有  $\text{N}_2$  等) 之原狀, 可爲

硫酸之原料。SO<sub>2</sub> 之高濃度化，在經濟上如屬可能，則硫酸工業之鉛室、塔、接觸室等之容積，大可縮小。是即硫酸製造業，建設費最大之氧化器得因此而簡單化。硫黃化合物之燃燒法，有使用氧氣者，可爲此種之一試。氧價低廉之處，SO<sub>2</sub> 一度吸收於水中，以製高濃度之 SO<sub>2</sub>；如因吸收方法之簡單化及合理化，經濟上或可引導其達到實施之可能。

(i) 冷凍機用液體 因其蒸發熱小於 NH<sub>3</sub>，故爲冷凍機用液體，自有缺點可言。但所須壓力及冷卻水較少，故於小型冷凍機，甚爲適用。以現今之製法，要使腐蝕水分在 0.003% 以下者，亦非甚難。今後其需要，諒必益以增加也。

(ii) 石油精製用 (Edleann 法) 液體二氧化硫，易於溶解芳香油或高級碳素之碳化氫，而其吸收石臘系石油則甚少。此法需要耐壓器及約 -5 與 -10°C. 之低溫，且 SO<sub>2</sub> 之收回亦頗費事，但因近年石油使用法之複雜化，故再成爲一種問題矣。

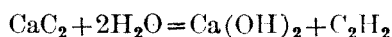
其他如製糖，亞硫酸紙料蒸煮，穀類工業，殺蟲，冶金等，用途甚廣。

#### 關於氣體及液體二氧化硫之文獻

- A. Harpf: Flüssiges Schwefeldioxyd, chem. Vorträge 1900.  
 Drews: Verdichtete und Vulfussigte Gase 1928.  
 Ullmann: Schwefeldioxyd. 232 ~ 255 (Ed.9) 1932 (A. Wirsing).  
 L. B. Hilcheck & A. K. Scribner: Anhydrous Liquid Dioxide.  
 J. Ind. Eng. Chem., 743 vol. 23. 1931.  
 F. W. Abams: Absorption of S<sub>2</sub> in Water, J. Ind. & Eng.  
 Chem., 424. (1933).

## 第六章 乙炔 (Acetylen $C_2H_2$ )

乙炔為叁鍵結合烴 ( $CH\equiv CH$ ) 之最簡單者，能於  $-83.8^\circ$  液化。在烴之分解途上，有時亦有乙炔之生成，但用水以分解碳化鈣 (carbide)，則可多量製造之。



此即由無機物以合成有機物之例也。乙炔因有不安定的叁鍵結合之故，化合性極高，有高度有機物之合成及高熱發生等特殊之用途。

**1. 乙炔氣之發生及精製** 1 kg. 之普通品質的碳化鈣能發生 250 至 300 l. 之乙炔 (純  $CaC_2$ : 348 l. 760 mm.,  $0^\circ C.$ )，故若一時使其發生 (即令水與碳化鈣接觸)，能誘導高壓爆發之危險。故乙炔之發生器，氣壓既達一定程度，能自動遮斷水與碳化鈣之接觸。事實上即將碳化鈣之大塊或小塊 ( $3'' \sim 1/4''$ ) 納入籠中，氣壓 (發生之乙炔) 若低下，則該籠能自行浸水。

碳化鈣中之硫，磷，及氮之化合物，因其性狀容易被水分解，故乙炔氣中亦含有  $SH_2$  (0.001 ~ 1.5%)  $PH_3$  (0.01 ~ 0.05%)， $NH_3$  (0.02 ~ 2.9%) 等微量之不純物。此等物質不僅具有惡臭，而且在乙炔主要用途之金屬熔接，能害及金屬之性質云。

此等不純物，均為還元性之物質，故用漂白粉，鉻酸，氯化鐵等之氧化劑，及鐵，銅，汞之酸性鹽類，可以除去之。

**2. 乙炔氣之爆發** 乙炔有  $HC\equiv CH$  之構造，為極易分解之化合

物，如  $C_2H_2 = 2C + H_2 + 61 \text{ kcal.}$  之式，即所謂發熱性物質也。因此，不但與氧及空氣等容易起爆發化合，且視條件之如何，有時乙炔自身亦能起爆發分解。乙炔之爆發有(i)氧化爆發，(ii)分解爆發（加溫加壓），(iii)化合爆發等。

(i) 氧化爆發 乙炔之爆發範圍，較之其他爆發性氣體 ( $H_2, CO, CH_4$  等) 為廣，其範圍如次：

乙炔含有容積%

與空氣混合 2.5 ~ 57%

與氧混合 2.4 ~ 89.4%

與氧氮混合 氮在 90% 以上者則不爆發。

是即乙炔如太少（爆發下限），致爆發火焰之傳播所需之熱量不足，則不爆發；但太多則氧化所需之氧不足，亦不起爆發。要防止因氧化而起之爆發，即令乙炔之量出諸範圍之外可矣。最安全之方法，即令氮量超過 90% 為是。

(ii) 分解爆發 乙炔因分解而發熱，有爆發之危險，既見前述。其

分解爆發之條件：(a) 溫度昇至 500 ~

600°C。此可增加分解反應之速度。

如此時有金屬 (Cu) 等能為分解接觸劑之物質存在，則雖在 300°C，有時亦能爆發。(b) 壓縮至 2 atm. 程度，亦有誘起爆發之可能。此當因溫度之上升及氣體分子之接近等所致。壓縮

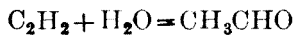
第 13 表

乙炔之溶解 (15°C.)	
食鹽水	0.06 倍 $C_2H_2$
水	1.15 ,,
四氯化碳	2.00 ,,
酒精	6.00 ,,
丙酮	25.00 ,,

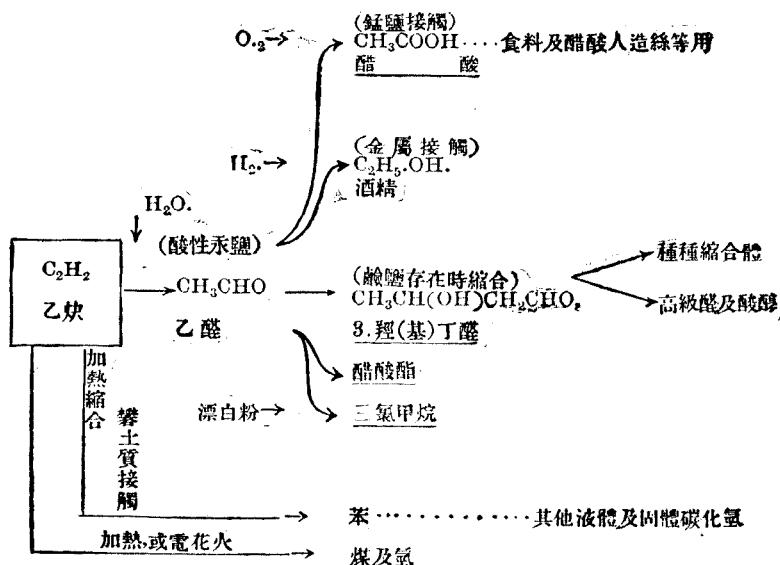
爆發對於乙炔之壓縮液化誠爲不便。但因其易溶於丙酮 (acetone)，且因其與丙酮共存時，則不起所謂壓縮爆發，故若利用此種性質，自可免除困難。乙炔對於各種溶媒之溶解度，列於第 13 表，其中以丙酮爲特大。在實際的情形，即令容器內之多孔質物含着丙酮，然後充填。其溶解度又因加壓之故而增加，在 12 atm. 時，溶解之乙炔，約爲丙酮之 300 倍。

**3. 乙炔之壓縮及容器之充填** 因壓縮易惹起爆發，故壓縮之際 (i) 冷卻之完全，(ii) 壓縮機迴轉之遲緩，(iii) 潤滑油之完全，(iv) 壓縮機之系統不有銅或銅合金之使用，(v) 乙炔中不含水分 (水分之存在能減少其對於丙酮之溶解度) 等之注意，誠爲必要也。第一段之壓縮約爲 4~5 atm.，第二段約爲 15~20 atm.。此壓縮之氣體，即充填於含有丙酮之容器。吸收須費相當時間 (約 1 小時)。容器亦應適當冷卻。壓力隨吸收而降下，10 atm. (0°C.)，15 atm. (15°C.)，22 atm. (30°C.)，25 atm. (40°C.)，情形大抵如是。

**4. 乙炔之用途** (i) 用之最多者爲金屬之切斷及熔接 (氧之項參照)，(ii) 合成醛之製造。日本近年創辦一種工業；即使精製之乙炔，於硫酸 (15~35%) 及氧化汞之存在，起加水作用而生乙醛。



此反應之進行甚爲遲緩 (理論數之 4~5%)，故令乙炔循環而使用，並將乙醛凝縮而分離之。乙醛可用以合成下述各種化合物：



乙炔原料之碳化鈣，在近年以前，其價頗高；但由於該方面技術之進步，使乙炔種種用途之將來有所期待。尤其一朝有大事，或由合成有機物製造之方面觀察之，乙炔誠為有用之氣體也。

## 第七章 壓縮液化氣體之充填容器

**1. 液化氣體之充填容器量** 要把液化氣體裝入容器時，其充填量與當時之溫度及容器之耐壓度等，均應考慮者也。溫度上昇時，液化氣體必有 (i) 蒸氣壓上昇，(ii) 氣體部分之膨脹，(iii) 液體容積增加等事。充填物若僅為液化氣體而不含永久氣體，則(i)及(ii)得同樣對待之。蒸氣壓隨溫度而上昇也甚大，但由溫度即可示一定既知之壓，故容器之耐壓度，亦得而知之。又永久氣體之混入，雖非所欲，然因溫度所致之壓力上昇，究亦無甚影響。(iii)之液體容積增加，如果不有氣相存在，而全部充滿液體時，能示甚大之壓力，不可不注意也。普通在液體充壓之際，必餘留相當之餘裕，其程度視充壓時之溫度，氣體之性質，容器之耐壓度等而定。第 14 表示各氣之充填比率等。

第 14 表

容器耐壓，	SO <sub>2</sub>			Cl <sub>2</sub>			NH <sub>3</sub>			CO <sub>2</sub>		
	12 atm.			21 atm.			30 atm.			190 atm.		
溫度其他	標準 充填 比率	充 填 壓	各 溫 度 蒸 氣 壓	充 填 比 率	充 填 壓	蒸 氣 壓	充 填 比 率	充 填 壓	蒸 氣 壓	充 填 比 率	充 填 壓	蒸 氣 壓
0°C.	87.1	0.5	1.53	85.1	2.7	3.66	87.4	3.2	4.19	80.0	34.4	35.4
10	88.6	1.3	2.36	86.8	4.0	4.95	85.5	5.0	6.02	85.0	45.0	46.05
20	90.3	2.2	3.24	88.6	5.6	6.62	88.5	7.4	8.41	97.0	57.8	58.84
30	92.1	3.5	4.52	90.6	7.8	8.75	90.6	10.5	11.45			73.84



標準充填量, 及同上最高 許容溫度壓	0.8l./kg.—64.7°C.	0.8l./kg.—68.8°C.	1.86l./kg.—62.8°C.	1.38l./kg.—21.2°C.
	11.07 atm.	21.47 atm.	26.55 atm.	59.58 atm.
5%過剩充填 ,,	45.3°C.—6.17 atm.	51.1°C. . 14.13 atm.	47.1°C. 17.56 atm.	18.1°C. 55.20 atm.
1% ,,	23.2°C.—2.52 atm.	32.1°C. 54.94	30.6°C. 10.67 atm.	14.2°C. 50.19 atm.
充填 { 內容 kg. 容器 kg. 內容比率	20 50 100	同 壓 (6 m. <sup>3</sup> ) 縮 70 kg. 氣 150 atm. 左 體 (7—110)	10 20	8 10 20
	20 45 85		25 39	20 24 47
	1.0 0.9 0.85		2.5 1.95	2.5 2.4 2.32

是即容器應視液化氣體之爲何而選擇。充填比率又因溫度，液化氣體，及其他之條件而異。比標準充填有 10% 之過剩，有時亦得容許  $\text{CO}_2$ ，尤要特加注意。其溫度之蒸氣壓與充填後容器所示之壓，多不能一致，尤其液體充滿後之壓爲甚大，有起爆發之危險。(每昇  $1^\circ\text{C}$ . 可增數 atm. 乃至十數 atm. )。

**2. 充填容器** 容器無耐壓之接縫，係以鋼管製作者，所謂鋼筒 (bomb) 是也。容器具有活栓，用特殊螺旋扭緊。容器之活栓，其強度，厚度及材料等，應視充填之液化氣的壓力，化學的腐蝕性，爆發性等而定。例如二氧化碳及壓縮空氣等，需要高壓容器，二氧化硫，氯，氮，則以比較的低壓可矣。活栓之材料，有用青銅，礮銅等，柔軟而易於製作之物質，但氮，乙炔等，或因其腐蝕性，或因其爆發性，故用鋼。又軟墊 (packing) 材料，亦務必以能耐蝕者爲是。例如二氧化硫，則不能用樹膠質，可用浸過油脂物之石綿等；如爲氧，則不能用油質物。

爲要容器之安全，通常於活栓處備有薄金屬板之安全活門。又如壓縮碳酸氣等之高壓器，大抵附有減壓活門。

3. 液化氣體之運搬 如第 14 表所示, 1 kg. 之氣體運搬時, 同時非運搬 1 至 2.5 kg. 之容器不可。壓縮氣體如係空氣, 則約要 7 kg. 之容器, 如為氫, 則容器約為 140 kg.。

歐美有耐壓鐵桶貨車之使用, 甚便於液化氣體之大量運搬。例如具  $10 \sim 15 \text{ m.}^3$  容積之貨車, 能運搬約 10,000 kg. 之液化氣。如是情狀, 耐壓大容器之製作, 及太陽輻射熱之遮斷等, 自成一種問題。一方液化氣之蒸氣壓之減少, 亦甚為所欲者。近時許多工業均有氨之利用, 而其製造亦以比較的大規模為宜, 因此, 液體氨之大量運搬, 遂屢有行之者, 在此情形, 如加硝酸鹽 ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  等) 於液體氨, 則可使氨之蒸氣壓降低  $\frac{1}{2}$  或以下 (龜山· 矢木, 工化, 昭 3, 1141, 1928)。然則容器之製作, 當更為容易也。



# 空中氮素固定工業

## 緒 論

空中氮素固定工業，以電弧法，氰氨法 (cyanamide process)，合成氨法爲主，此外亦有可供實施之方法，但若將企業經濟合而考察，則電弧法既成爲歷史的工業，而氰氨法亦只以資本業經救贖之工廠設備及藉氰氨化鈣用途之開拓，以苟延殘喘耳。然則其他方法，在今日之工業，殆無敘述之價值矣。用電弧法固定 1 公噸之氮，所需電力，約爲合成氨法之四倍，其生成之硝酸鹽，無論其爲肥料，或爲製造他種含氮化合物之原料的價值，均劣於氨。即電力最廉之挪威，亦停止其電弧法，而與德國之 I. G. 提攜，改用合成氨法，斯且以爲正當者矣。德之中央德國氮素公司，日之日本窒素肥料株式會社，向以氰氨化鈣之製造，極盛一時，現今均採用合成氨法。是即合成氨法之於空氣固定工業，早晚必占獨步位置，可以斷言。即就今日情勢而論，亦已遠駕氰氨法之上，故著者對於氰氨法全不言及，而專述合成氨法，當較正當；且就此有限紙面，關於此種重要新化學工業的內容，無論在應用化學或化學工程方面，作較詳細之記述，想必爲讀者所能諒也。

由氨之氧化以製造硝酸，除肥料外，實爲合成氨最重要之轉化生成物之一。以前多視此種爲非常時之硝酸製造法，然因合成氨之發達及其普遍化而致原料價之低落，與夫工業上技術之改進，故現今其爲硝酸之製法，經濟上已莫能與之並駕。著者對於此方，亦欲費充分頁數詳述之。

## 第一篇 氨之合成法

### 第一章 歷史的考察

歷史的敘述，對於理解本工業之本質，有甚大助力，故簡述如次。1774年自從普利斯特利 (Priestley) 始初製得氨氣 ( $\text{NH}_3$ )，此氣之組成，遂為一種問題。1784年柏德樓 (Berthollet) 確證此物為氫與氮之化合物，但欲由此兩成分以合成之，則雖經許多學者之研究，而未見其成功。單以高溫度之使用，氮與氫決無氨之生成。1811年俾俄 (Biot) 及得拉羅什 (Delaroche) 曾加高壓於兩氣之混合物試之，亦不得  $\text{NH}_3$ 。1821年得柏來納 (Döbereiner) 發見所謂觸媒者，但依觸媒之作用，使由元素以合成  $\text{NH}_3$ ，仍為不可能之事，僅於1838年庫爾曼 (Kühlmann) 確能於觸媒之存在，使硝酸被氫還元而為  $\text{NH}_3$  耳。

自是初生態之氫，便成問題，曾有一二報告謂，藉初生態之氫的作用，可由氮以製得微量之  $\text{NH}_3$ 。但及後而思之，則不能不斷定其因反應系中已加入化合狀態之氮所致。例如欲得此初生態之氫時，則混合鐵、煤、水等而加熱，但鐵及煤普通均含有化合之氮故也。雖然，降及1860年前後，利用電弧之作用，由氮及氫可以製得微量之氨，已成一種事實，但因氨之生成量極微，欲其應用於工業上的製造，萬不可期。

氨之合成，可謂由於理論化學之發達，始有真正的進步。凡特荷夫 (Van't Hoff) 把熱力學應用於化學，使化學平衡之概念，漸告明瞭，決

定  $\text{NH}_3-\text{H}_2-\text{N}_2$  系之平衡的研究，亦因而開始。既見前述，氨之合成，極感困難，故拉姆則 (Ramsay) 及楊 (Young) 氏於 1884 年由其分解方面着手，在各種觸媒存在之下，實驗  $\text{NH}_3$  之分解平衡。其後此種分解之研究甚多；由實驗之結果，得知：不分解而殘存之  $\text{NH}_3$  之百分比，視觸媒之種類而大有差異。例如以鐵為觸媒較之以銅為觸媒，其分解進行之速率多至 37 倍。但在常壓之平衡值，其平衡點何在，究未能決定也。由合成方面研究者，首推培曼 (Perman) 及阿特金森 (Atkinson) 兩人，該兩氏於鐵之存在，所得之  $\text{NH}_3$ ，雖僅得內斯勒氏試藥 (Nessler's reagent) 檢出之程度，但恰好同年哈柏及凡俄爾特 (Van Oordt) 兩人亦於 1000°C. 之溫度作此種合成之研究，而知常壓之下，混合氣體中有 0.01 容積百分比之  $\text{NH}_3$  存在，且其濃度既有一定，明示其為  $\text{NH}_3$  在此溫度之平衡濃度。

#### 凡特荷夫之定容平衡式

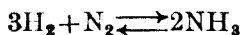
$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right) = \frac{Q_p}{RT^2}$$

此處

$$K_p = \frac{[\text{N}_2]^{1/2} [\text{H}_2]^{3/2}}{[\text{NH}_3]}$$

[ ] 示其中氣體之分壓。哈柏於是得到一個結論，即以  $Q$  為 1,200 cal./mol  $\text{NH}_3$  時，由前次 1000°C. 之  $K$  之值而知在常壓及 327°C.，應可得 8.7% 之氨。在如是之低溫，彼曾尋求適用之觸媒，然亦終歸失敗。

由



之式，可知此生成系之容積僅為原系容積之半。故若壓力增加，則生成系之濃度增大，平衡定數  $K_p$  將隨之而變。此事由理論化學觀察，極為明瞭。但在當初之實驗室，此種高溫高壓之實驗裝置的製作，甚屬困難。

一方又因 1906 年納恩斯特 (Nernst) 確定其新熱定理之理論，各種氣體反應之平衡問題，正在研究中，彼之門下哲利內克 (Jellinek) 及約斯特 (Jost) 兩氏選擇  $\text{NH}_3$  合成反應，開始在高壓之下作此種實驗。此時所用之最高壓為 75 atm.，溫度  $680^\circ\text{C}$ . 及  $1040^\circ\text{C}$ .，所用之觸媒即白金、鐵及錳是也。彼等由合成及分解兩方面而研究，在 50 atm. 與  $680^\circ\text{C}$ .，得 0.896% (以 Mn 當觸媒)，約為 2 年前哈柏在  $1000^\circ\text{C}$ . 所得之濃度的 90 倍。

因此，哈柏及羅星約爾 (Le Rossignol) 遂再開始高壓之實驗。茲將當時兩研究團所得關於 1 atm. 之平衡值，列舉如次，以便對照。

$\text{NH}_3$  在 1 atm. 之平衡濃度 (容積%)

溫度	$700^\circ$	$800^\circ$	$930^\circ$	$1000^\circ$
Haber	0.022	0.01	0.006	0.005
Nernst	0.017	0.008	0.004	0.003

兩者之值，頗能一致。為何哈柏之研究卒見其大成，而納恩斯特則單為學術之研究而止者，實因哈柏具卓越之工業見識有以致之，此為吾人所不能忽視也。即令溫度降低至觸媒所能許可之限度，然在當時之高壓技術，所能產生之  $\text{NH}_3$ ，其濃度仍甚低微，不過數%而已，哈柏卻於 1908 年秋即申請最初之專利 (D. R. P. 235421, 1908)。其方法係使混合氣體在高壓之下循環，其生成之  $\text{NH}_3$ ，仍在高壓之中，用水或其

他吸收劑除去之後，補給其已減少之之氫及氮，令其與未反應之氣體反復通過觸媒。依此法，並由補給後之混合氣體而考察之，其能率正可謂100%，且由後述之計算，可知循環所要之動力，較之壓縮所要之動力為極少耳。此專利係與當時之 B. A. S. F. (Badische Anilin-Soda Fabrik) 了解之下而申請者。翌年哈柏及 B. A. S. F. 又請一種在工業上尤應特誌之專利 (D. R. P. 238450, 1909)。據此，其壓力達 250 atm. 之高壓，且混合氣體通過觸媒層之速度亦較大， $\text{NH}_3$  之濃度不待其達到平衡值，而合成裝置之合成能力，可因而增大。此兩個專利，即混合氣體之循環，及增加循環速度以增大合成能力之點，雖在今日，亦視為氨之合成的基礎，在技術上誠有重要之意義也。

雖然，當時對於觸媒之探索，未見充分，其最良者，厥為鐵 (Os)。此物在 175 atm. 及 550°C. 可有 8% 之  $\text{NH}_3$  的生成，但因產額關係，故以鈾之碳化物代用焉。1910 年 5 月 18 日哈柏在卡爾斯盧挨 (Karlsruhe) 之自然科學會 (Naturwissenschaftliche Verein) 演講及舉行實驗，並以“新工業之途，於茲開拓矣”之言辭，中止此種實驗之續行，其後彼多從事於他種學術的研究。自是以後，此工業之發展，大半係藉 B. A. S. F. 之手，由於波士 (Carl Bosch) 之天才的指導，卒至樹立未曾有之大工業焉。此間之消息，得由哈柏 (Naturwiss. 10, 1048, 1922)、波士 (Naturwiss. 8, 876, 1920)、密塔士 (Mittasch) (Naturwissenschaftliche Monatshefte 1925, 205) 等而知之。

最初之問題，即為觸媒；由工業的觀點，前記之鐵、鈾等之不適用，亦甚明白。低廉而且不易受毒之物質的發見，雖為當務之急，但波士授



與密塔士之指導方針，非爲未知觸媒之發見，乃是混入他物於既知之廉價物中，期所以改善其性質耳。在 1909 至 1911 年間，密塔士及其共同研究者，由其研究之結果，發見工業上有望之觸媒甚多，而請得許多之專利。恰好彼時 B. A. S. F. 由他方之研究，因知氰化物或氮化物等之由氮而合成時，倘加入鹽基物，則其與氮之結合，必甚容易，故在  $\text{NH}_3$  合成之觸媒，如鐵等低廉而具相當接觸力之物質中，如加鹽基及其他與氧之結合力甚大之物質，則其作用得大加改良之事實，遂告確定。此等添加物質，稱爲添加劑或促進劑。至其作用之如何，詳記於觸媒之項。

其次由於觸媒毒素之研究得知 S, P, As, CO,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  等，均呈毒性作用，而一般熔點較低之金屬，亦多不善。故由觸媒及混合氣體中除去此等物質之方法，遂加考究焉。

一方本工業視爲極重要之機器問題，亦在波士指導之下，着着進行研究，百無一失。最初大規模之機器，係模倣哈柏之樣式而製作，充填數 kg. 之觸媒，1910 年 7 月始有用鋼筒採取液化氮之舉。其次製作更大之機器；由於熱交換器等之改良，得不用外熱而能使反應繼續。自是而後，於 1911 年 7 月，每日製造 100 kg. 之  $\text{NH}_3$ ；1912 年，日產 1,000 kg.；1913 年 8 月，日產至 5 公噸。

在機器方面努力者，爲拉普 (Fr. Lappe)，渠之業績誠爲吾人不能忽視者。因高壓之上又加高溫度之作業，故其苦心，當可想見。

1913 年 9 月在路易港 (Ludwigshafen) 附近之俄庖 (Oppau)，建設年產 9,000 公噸之工廠，數月之後擴充 5 倍，因歐戰勃發之故，其產氮量竟達 75,000 公噸。

氣體之原料，氮最初用林得法由空氣中分離，氫則用林得佛郎克卡羅 (Linde-Frank-Caro) 法，由水煤氣製得之；但此法不適於製造大量之氫，故 1915 年採用從未經使用之接觸法。歐戰既逐漸擴大，氮之需要因而極巨，於是國會決定新工場之設立，1916 年 6 月於麥塞堡 (Merseburg) 附近之洛易那 (Lonna) 村，著手建設工場，1917 年 4 月已有最初之  $\text{NH}_3$  產生，其初年產 30,000 公噸之氮，遂即增加而至 130,000 公噸，在停戰之當時，已有日產 250 公噸  $\text{NH}_3$  之生產力。此能力於停戰後亦再增大，1925 年俄庖及洛易那合共可產氮 350,000 公噸，其中洛易那產生 250,000 公噸。1926 年此兩工廠之總額，可至 450,000 公噸之氮云。

歐洲大戰之延長，此間協約國方面已漸了解哈柏波士法之要點，但戰爭中莫由知其詳細，各國只能根據德國所發表之學術論文，開始其獨自之研究。先為克勞德 (Georg Claude) 在法國於 1917 年曾發表超高壓法，但最初因各種困難，未能順意進行。大戰後，協約國獲得德國工業之管理，1919 至 1921 年，以法國為首要之協約國技術者，始得視察俄庖之工廠而細查哈柏波士法之技術部分。此後克勞德法之所以能急速發展者，雖因受實地視察俄庖之所賜，但此間克勞德法之工廠日可產  $\text{NH}_3$  100 公噸者，在 Montereau 已有設立，1920 年 L'Air Liquide 之姊妹公司 Société de Grande Paroisse，開始製作高超壓縮機，日產 5 公噸之  $\text{NH}_3$ 。此法起初所用之氫，係由水煤氣之分餾，其後即由焦煤爐製得之。至 1923 年，克勞德法在法國境內亦與卡乍雷 (Casale) 法成為競爭之勢。1927 年在 Toolouse 地方業經開工產氮 30,000 公噸

之新工廠，其氫氮混合氣之製造，係依哈柏波士法，合成則依卡乍雷法。

英國於大戰中設立氮素問題調查局，以調查氨之合成技術為主要目的，且在 Billingham 創設試驗工廠，其後因成績不良，讓與卜內門公司。1923 年有日產  $\text{NH}_3$  1 公噸之工廠，1926 年遂擴充而至日產  $\text{NH}_3$  50 公噸。其作業殆全依哈柏波士之方法。

在美國方面，歐戰後，Chemical Foundation 公司即收買 B. A. S. F. 之專利。先是 General Chemical Co. 曾於 Alabama 省之 Sheffield 建設一 G. C. 法之工廠，用特殊之觸媒及 90~100 atm 之壓力以合成，且標明氮廠第 1 號開始作業，但終歸失敗。現在則與 N. E. C. 法，概依哈柏波士之方法而工作。一方美國農務部，在華盛頓郊外，設置氮素研究所，使與英國同樣研究此種問題。該研究所之規模雖不甚大，但學術上及技術上均有堅實之步調，屢次發表貴重之報告，其後且創建該研究所獨特設計之工廠。

其次則為意大利。哈柏波士最有力之競爭者，係出自該國。吾人所知，意大利為煤炭甚少而水力豐富之國，故該國之研究者使用之氫，皆仰給於水之電解，且得免除他法所有精製的麻煩。1920 年卡乍雷 (Luigi Casale) 得美國之資助，在羅馬附近之 Terni 地方，設置試驗工廠。翌年福塞 (Giacomo Fauser) 在 Milano 附近之 Novara，創設工廠。兩方之作業，均用電解氫。1924 年在 Novara，日可產  $\text{NH}_3$  1 公噸，在 Terni，日可產 3 公噸。今日 Fauser 以意大利之化學工業企業團 Montecatini 為背景，得進出至歐洲各地矣。

以上所述各節，由大局通覽之，哈柏波士以外之諸法，無論在原料

氣體之製法，壓力之大小，或機器之裝置如何，究不過為哈柏波士法之變相而已。但含有諸變更之全範圍，B. A. S. F. 已在 1908~1913 之間，檢討之詳盡，此事由後記之本論，亦可知之。總之，吾人當可以為其因國情之不同，而有多少變更之必要已耳。如其單因逃避專利之抵觸而變更，例如克勞德在初期之回避循環作業，則各所採用之方法，亦務期適合地方之情事明甚。即由此點而論，完成哈柏波士法之德意志的實力，足值吾人之驚歎。

以上係以歷史的敘述，揭示合成氨工業之大觀，現則進而至本論焉。

茲將上述各法之現在的(1~2年前之調查)工廠數及年產能力(氮，年公噸)表記如次，以為本章之終結。由表可知哈柏波士法，雖在今日，其工廠數仍為甚少，但卻有全世界生產能力之約半；克勞德法之不振，有出乎意外；卡乍雷及福塞之兩意大利法，則占第 2,3 位。

方 法 名	發生地	壓力 atm.	實施工廠數	生產能力	
				氮，年公噸	%
1. Haber-Bosch	德	200	6	1,072,500	45.71
2. Claude	法	900~1100	17	198,350	16.72
3. Casale	意	500~700	28	392,300	11.34
4. Fauser	意	300	17	266,050	8.45
5. Mont Cenis-Udde	德	100	6	151,000	4.63
6. N. E. C. (Nitrogen Engineering Corporation)	美	100或300	10	95,000	4.05
7. 其 他	美、日	—	6	171,250	7.30
			90	2,346,450	100.00

若將全世界全無機質化合氮之生產力列記之，有如次表。一時誇耀盛大之智利硝石，現今僅占 12~13%。反之，由直接合成之氮，達總額

之 65%，誠堪驚歎。氰氨化鈣，電弧法，合成氰化物法等，僅為甚少之%，且有漸次減少之傾向。

世界之化合物的生產力 單位=氮 1 t. (=1000 kg.)

	1931/32 年		1931 年初	
	t.	%	t.	%
{ 智利硝石	500,000	12.57	500,000	13.17
{ 印度硝石	1,000	0.02		
		12.59		
由焦煤及燃料 氣工廠副產	472,000	11.87	459,400	12.10
{ 由直接合成氨 及氰氨化鈣 之 $\text{NH}_3(\text{a})$	2,608,760	65.60	2,346,450	61.76
{ 氰氨化鈣(a除外)	361,700	9.09		
{ 電弧法製品	21,000	0.55		
{ 合成氰化物(用氨及 用氰氨化鈣者除外)	2,000	0.05		
		75.54	491,700	12.91
			2,000	0.05
			—	
固定氮合計	3,003,460		2,810,150	
總計	3,976,460	100	3,799,550	74.73

## 第二章 基礎理論

## 1. 氨之合成反應之平衡 最初測定氨之合成反應



之平衡者爲哈柏及凡俄爾特 (Z. angew. Chem., **43**, 111, 1905) 氏, 已在歷史的考察之項述及之矣。其後精密之測定, 卽爲 1914~1915 年 哈柏 門人之測定。此時所用之壓力, 大抵爲 30 atm., 溫度最低達到 561°C。最近最可靠的測定值, 係美國氮素研究所之實驗 (Amer. Chem. Soc., **45**, 1928), 其壓力爲 10, 30, 50, 100, 300, 600 而至 1,000 atm., 溫度且及 400°C. 以下。由此值卽可充分補插而及於其他之溫度及壓力。普通在一定壓力之下, Van't Hoff 之定容平衡式

$$\left( \frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{Q_p}{RT^2} \quad (2)$$

可以表示平衡定數  $K_p$  隨溫度之變化。此處之  $K_p$  卽定壓之平衡定數, 在氨之合成, 可以

$$K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{N}_2}^{\frac{1}{2}} p_{\text{H}_2}^{\frac{3}{2}}} \quad (3)$$

之式示之。要把此微分式積分, 應先知氨之生成熱  $Q_p$  之隨溫度之變化爲如何。但此事由理論上追求, 實甚繁難, 應在各溫度測定其平衡定數爲宜。哈柏以在 30 atm. 者測定值, 得下列由實驗得來之式, 而視爲與 (2) 之積分式相當者 (但氣體之比熱, 0°C. 時氨之生成熱等, 均經

改訂者)。

$$\log K_p = \frac{9500}{4.5787T} - \frac{4.96}{1.9885} \log T - \frac{0.000575}{4.5787} T + \frac{0.85 \times 10^{-6}}{4.5787} T^2 + I \quad (4)$$

式中  $I$  爲定數，視壓力而定。拉爾松 (Larson) 依照同樣方法，其與此相似之式中

$$\log K_p = \frac{\alpha}{T} + \beta \log T + \gamma T + \delta T^2 + I \quad (5)$$

$\alpha, \beta, \gamma, \dots$  等之係數，係由實驗值求得者，茲錄如次：

第 1 表

壓力(atm.)	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta \times 10^7$	$I$
10	2074.8	-2.4943	0	1.856	1.993
30	”	”	$-3.4 \times 10^{-5}$	”	2.021
50	”	”	$-1.256 \times 10^{-4}$	”	2.090
100	”	”	”	”	2.113
300	”	”	”	”	2.206
600	”	”	$-1.0856 \times 10^{-3}$	”	3.059
1,000	”	”	$-2.6833 \times 10^{-3}$	”	4.473

在此等壓力之下，將諸係數代入於(5)式中，所得之式，即可求得與實測值極相符合之平衡定數。又在各壓力之下，各溫度之反應熱，亦可以此計算之。第2表即示此種之計算。是即由(2)式而知

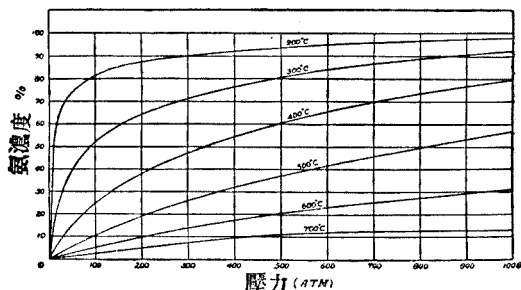
$$Q_p = 4.5707 \frac{\log K_{p_1} - \log K_{p_2}}{1/T_2 - 1/T_1} \quad (6)$$

明甚。

第 2 表 氨之分子生成熱 (kcal./17 kg. NH<sub>3</sub>)

溫度範圍 °C.	Haber	Larson				
	30 atm.	50 atm.	100 atm.	300 atm.	600 atm.	1,000atm.
325~350	12,425	—	—	—	—	—
350~375	12,505	12,924	—	—	—	—
375~400	12,590	12,386	13,373	—	—	—
400~425	12,672	12,468	12,311	—	—	—
425~450	12,751	12,099	12,376	—	—	—
450~475	12,825	12,785	13,339	11,705	15,830	19,073
475~500	12,896	12,801	12,888	13,812	14,616	—

由此觀之, NH<sub>3</sub> 之分子生成熱 ( 氫與氮化合而生 17 kg. 之 NH<sub>3</sub> 時放出之熱 ), 由實際的測定, 而知其不因溫度而有大差, 但壓力在 300 atm. 以上, 在 600 或 1,000 atm. 時, 則急速的增大。第 1



第 1 圖

圖示在各種溫度及各種壓力之下, NH<sub>3</sub> 在平衡時的濃度。此係由根據拉爾松之測定值的近似式求得者也。

2. 反應速度與觸媒 氨之合成, 即由氫與氮在觸媒表面而起反應者, 故屬於所謂異相系氣體反應。由工業的立場觀之, 平衡即 NH<sub>3</sub> 得生成至如何濃度的可能性, 固屬重要, 但達到平衡時所需之時間, 易言



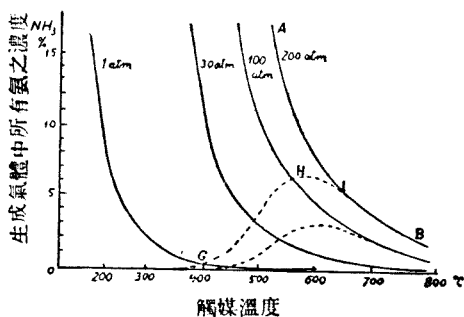
之，即反應速度，更有重大意義。在第一章亦曾述及：氮之合成，有如許多其他氣體反應，倘無觸媒存在，縱令此兩氣體加熱或加高壓，亦不能使其化合；且此時所要之觸媒，其種類極有制限，非凡屬固體表面，便可滿足。其反應之速度等，視觸媒之種類，極有差異。觸媒越優秀，越可在低溫而使其化合，即其反應速度甚大也。因此，其反應速度，斷不能離開觸媒而言。

氮之依賴觸媒而生成之模樣，可用第 2 圖表之。圖之  $A B$  即示其在 200 atm. 之平衡濃度。

今使用或種觸媒，以某一定速度送入混合氣體，而漸次使溫度上昇，及至該觸媒特殊之溫度  $G$ （在此情形約  $360^{\circ}\text{C}$ . 附近）始克有氮之生成。

在此溫度達到平衡時，

氮之濃度甚高，如由第 1 圖追求之，約與 46% 相當。但在此溫度，該觸媒尚未能給與充分之反應速度，故實際上生成之氮的濃度極小。溫度逐漸高昇，則觸媒之作用急增，其濃度沿  $GH$  之路徑而漸進。一方因溫度之上昇，氮在平衡時的濃度，亦急而下降，故在某點  $H$ ，就該觸媒言之，在一定既知之流速，必有一生最高濃度之點。超過  $H$  點，則生成之氮的濃度，又再減少，終而漸進與平衡值一致。故若使用該種觸媒，則由  $660^{\circ}\text{C}$ . 附近，在此種速度，即可測定其平衡值。



第 2 圖

今若變更氣體之溫度及流速而考察之，則溫度愈高，流速愈遲，其達到平衡值，愈為迅速。第 3 圖係使用某種觸媒時，以溫度及流速對於生成之  $\text{NH}_3$  濃度的影響，用

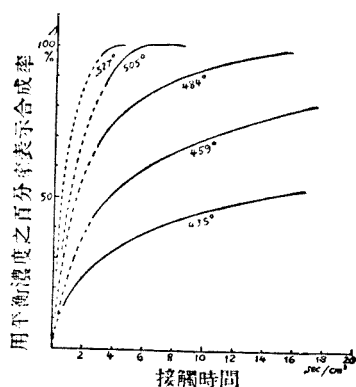
平衡濃度之百分率表示者。

此處應加注意者：同為 50% 之合成能率，溫度較低者，其平衡濃度較高，故其絕對值不同，溫度越低，其值越大。

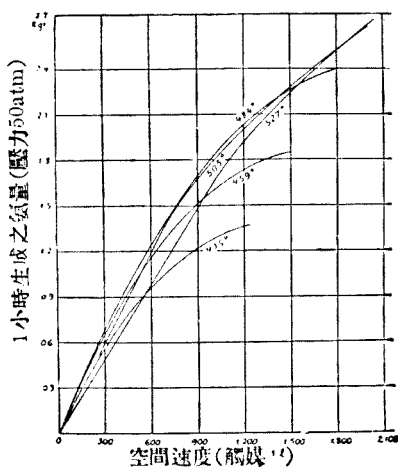
由是觀之，則溫度影響之重大，自不難於理會。溫度減低，其平衡濃度縱令甚高，但在一定時間內，氮之生成的總量，較之高温為少者，得

而有之。欲明此點，可觀第 4 圖。此圖係根據第 3 圖製作者。速度以每小時通過每 l. 觸媒之混合氣體在 50 atm. 時之 l. 數表之，氮每小時生成的總量，則以 kg. 在縱軸表示之。

由此則溫度愈高，流速愈大，可得較大之生成量，亦



第 3 圖



第 4 圖

甚明瞭。但此並非漫無限制者。實際上生成之氨，非用適當方法分離之不可。此時生成之氨的全部，欲盡行收回，自不可能，必餘留有一部分。此餘留濃度達到該溫度之平衡值，則混合氣體無論如何循環，實際上不能增加何等產量。循環速度不加限制而使其甚大，則循環所要之動力亦必甚大，對於氨之增量，得不償失，且如後述，溫度之保持，亦較困難。故在實際之工業，氣體之流速，自有一定之範圍。關於此點，擬於技術的考察之部，詳加記述。

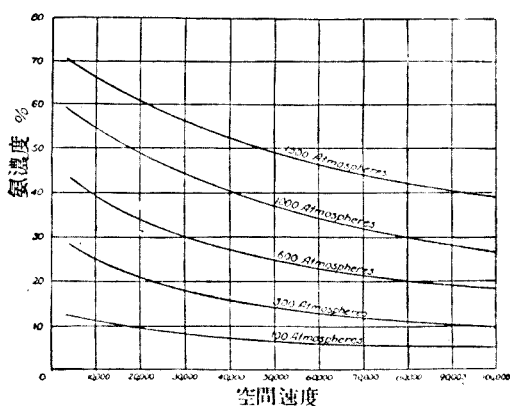
第4圖猶應注意者，例如  $505^{\circ}\text{C}$ . 或  $527^{\circ}\text{C}$ . 之曲線，其最初有直線之部分，是即示平衡濃度實現之範圍也。

又表示流速對於產量之影響的數式，亦可由該圖作成之。

由第4圖可知，每小時氨之生成量約與流速之 0.72 乘方為比

其詳細姑省略之。理

論上此為 0.8 方附近，亦為有趣之事實也。



第 5 圖

第5圖係在工業上所用之中間溫度  $475^{\circ}\text{C}$ . 及壓力  $100 \sim 1500 \text{ atm}$ . 時，用百分率示氨之生成濃度與各種流速相對應者。此與第4圖不同，因其空間速度 (space velocity) 係算出而為常溫及常壓之氣體者也。此處所用之觸媒，即視為工業上之通用者，亦無不可。該圖係根據美國

氮素研究所發表之數值而製作者也。

**3. 觸媒之製法及性質** 茲就觸媒之事項，略加記述。觸媒之製造可大別為 3 方式：

(i) 沈澱法 此法即將可為觸媒之金屬，由水溶液或其他非水溶液單獨或為混合物沈澱而為氫氧化物、氧化物、鐵氰或亞鐵氰化物、鉬酸鹽等，經乾燥脫水後，在近於合成條件之狀態，用混合氣體還元者也。

(ii) 蒸發法 此法即將硝酸鹽，草酸鹽等加熱，使為金屬之氧化物，其後之還元操作與前法同。

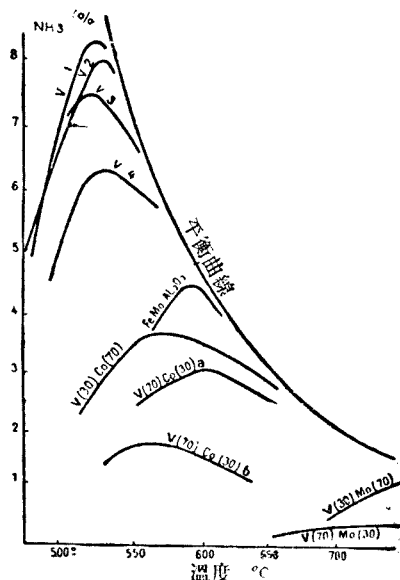
(iii) 熔融法 此係用高溫度使金屬氧化物融解而製造者。混合促進劑於其中，用電爐使均一混合融解，普通且同時通入氧氣，使受充分氧化。此熔融體冷卻固化後，粉碎之，選別其適當之粗細。其還元與前法同。

若比較以上之 3 法，則第 1 之沈澱法有時可製得極優秀之觸媒（如塞法之 Uhdø 觸媒是）。但其缺點，據報告謂對於毒素甚為敏感，使用中易起甚大之容積變化，在工業上多有不便，且又易變成粉末。尤其容積之收縮，有出乎意外，其甚者且不及當初之半。因此其用於工業的合成者甚少。第 2 之蒸發法，因易成粉末，且難得優秀觸媒，不值吾人注意。最重要之觸媒製造法，即第 3 之熔融法是也。此法不僅可製優良之觸媒，且品質均一，對於毒素不敏感，容積之變化甚少，機械之強度較大，而又難成粉末，凡諸性質，均於工業有利。故今日工業上所用者，幾全屬此種而已。

其次即為使用之物質。如第一章所述，鈾、鐵等均可為優秀之觸媒，

但不適於實際工業之用。今日實用之觸媒，咸以鐵爲其主體，固無可疑，但其仔細，因屬於各方之祕密，莫由知之。雖然，依照數個學術的研究論文，其與實際接近之事項，已甚明瞭。此類報文中最堪注目者，其較舊者，即法人歧沙（Guichard）

（Soc. encouragement ind. mat., 132, 71, 1920）所發表者是也。彼在 30 ~ 100 atm. 之壓力試驗許多觸媒之能力。第 6 圖所揭示者，即爲其一部。據此，則在 100 atm. 時，鈾及其與鈷、鉬等之混合觸媒，與鐵鉬之混加攀士者，其能力之比較，自甚明瞭。但彼之結果，在今日視之，不充分之點頗多。關於此點，美國氮素研究所拉爾松、阿姆奎斯特（Almquist）等之報告，遠足



第 6 圖 壓力 100 大氣壓，空氣速度 4000 轉鈾之接觸效力

置信（Am. Chem. Soc., 1305, 1307, 1926）。今據該報文而示其有實用價值之鐵觸媒之一製法。最初爲氧化鐵之製造。法取以純良見稱之 Armeo 鐵之半吋棒，在氧之氣流中氧化熔解之。爲此目的，可先行加熱，由鋼筒吹着氧氣，便易使其熔解。氧化鐵熔解後，即由鐵棒之先端滴落，故其下面置坩堝容納之。如是作成約 200 kg. 之塊。

由彼等作成之氧化鐵，分析而觀之，含鋁 0.003%，矽 0.002%，硫

0.005%，磷 0.002% 以下，可知其為非常純粹之物質。第一問題，即以何種氧化鐵，俾還元後，其力最強。此事按阿姆奎斯特等之證明，則以  $Fe_3O_4$  為最良。其次即純氧化鐵中添加促進劑後之物質。經打碎之氧化鐵，混加必要分量之促進劑後，將此混合物置於用水冷過之電極間，用電爐熔解之。依照此法，可避免雜質由他處之混入，而能達到目的。試驗時，用其經 10~14 網孔篩別者  $5\text{ cm.}^3$ ，先在常壓以 3:1 之  $H_2-N_2$  混合氣還元之，溫度  $350^\circ\text{C}$ . 保持 7 小時， $375^\circ\text{C}$ . 5 小時， $400^\circ$  及  $450^\circ\text{C}$ . 各保持 2 小時後，俟生成之  $NH_3$  的濃度既為一定，在所期之高壓下，試驗其能力。茲由同氏等之結果中，示其一例，如第 3 表：

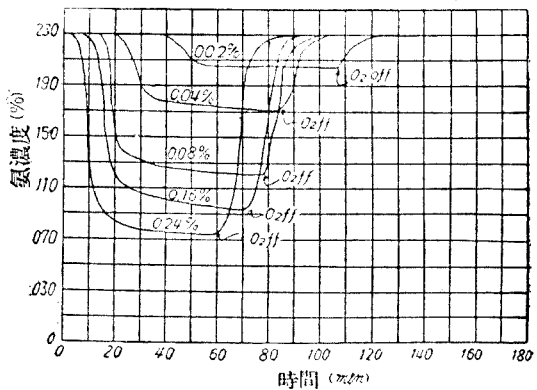
第 3 表 含促進劑之鐵觸媒的活動力（空間速度 5,000）

觸媒號數	全鐵量	遊離鐵	亞鐵	亞鐵	$Al_2O_3$	$K_2O$	30 atm.	100 atm.
				鐵				
	%	%	%	%	%	%	%	%
918	72.81	2.37	25.03	0.551	—	—	3.30	5.49
920	72.58	1.23	25.35	0.551	—	0.20	1.57	3.43
921	71.99	1.00	26.16	0.573	1.31	—	5.35	9.35
922	71.99	0.89	24.55	0.527	1.05	0.26	5.80	13.85

由此可知：低價鐵與高價鐵同量， $Al_2O_3$  有顯著之作用， $K_2O$  則於  $Al_2O_3$ （或  $SiO_2$ ）等難還元之促進劑存在時，呈明顯之促進作用。

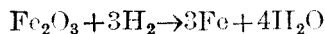
其次即為中毒作用，但此又得分為二。硫、砷、磷等無論其存在於氣體中，或混在於觸媒，均有永久之中毒作用，一度受其毒害，則不能以純氣體之導入而得恢復；但他種之毒素，即如氧者，係為可逆，若由混合氣體中除去之，即能恢復原有能力。其恢復力視觸媒之種類而有差異（鐵、

鈾等恢復力甚少)，自不待言，但今日工業上所用之許多觸媒，對於氧氣、水蒸氣（忌一氧化碳）等含氧之氣體的中毒作用，實不足慮；此事由第 7 圖所示前記 921 號觸媒之由氧的中毒作用，亦可以明之矣。



第 7 圖 觸媒所受氧素之中毒現象

現今關於此種異相系觸媒 (heterogeneous catalyst) 之學術上研究，漸由 Langmuir, Taylor, Hinshelwood, Kistiakowsky 等而得闡明。本著之目的，不能就其本質詳加記述，只關於合成氨之觸媒而誌其二三事項。第一即為鐵在觸媒中的形態。由於 X 線上的研究，已確認其為  $\alpha$  鐵。其中加入之促進劑，例如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，則分布於微細組織之鐵中，似乎成為尖晶石狀之  $\text{Al}_2\text{FeO}_4$  者。其雖經觸媒之還元，即



之反應，亦不變其形態而餘留  $\alpha$  鐵中，能防止  $\alpha$  鐵結晶之生長，阻止作用之減退。通常固體觸媒之具有活性者，非是均一分布於表面，似是形成活性中心 (active center)，接於相之界面而存在，故因結晶之生長以致界面之減少，究即為活性之減少也。第二即觸媒表面之反應速度問題。此中擴散雖確有重大任務，但與流體在固體面之摩擦阻力，對流

之熱傳遞等不同，蓋其中純化學反應之速度亦甚有關，故欲發見普遍定律，俾得有明確之數量的計算，在今日尚不可能；但由平衡值之  $\text{NH}_3$  的濃度至生成低濃度之  $\text{NH}_3$  的範圍內，混合氣體流速之影響，可視為與摩擦阻力或對流傳熱之情形相似，故溫度一定，氣體之組成一定時，一定量之觸媒在單位時間生成之  $\text{NH}_3$  之量與流速之 0.8 乘方為比。今以  $a$  為 1 l. 之觸媒在一定溫度及壓力每小時生成  $\text{NH}_3$  之 kg. 數，則大體可以

$$a = aG^{0.8} \quad (7)$$

之式，示其關係。此處  $G$  為混合氣體之重量速度，即其在觸媒層之流速與氣體密度之相乘積也。此雖似乎未經任何研究者之證明，然前述由第 4 圖之結果計算，知其為 0.72 乘方，故此種推理應與實際無甚差異也。

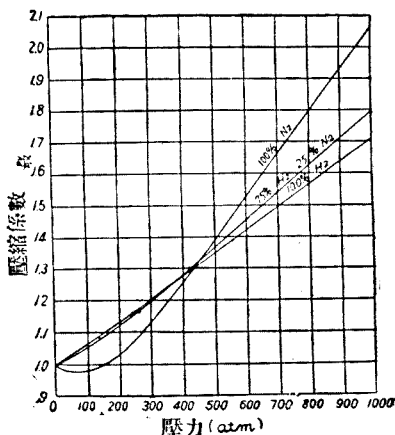
第三，觸媒表面之化學反應，可視為平面的反應，此與均一相系反應得視為立體者相異。其反應與活性炭或矽膠 (silica gel) 之場合不同，因其隨伴多大之能力變化，此點與普通之吸着大異其趣。且若單獨使氫活性化，或單獨使氮活性化，則兩者不起化合。氫要先在觸媒之表面，藉化學的吸着而活性化，氮亦藉與  $\text{Fe}_2\text{N}$  相似之化學吸着而活性化；此兩者相反應而生各種之居間生成物，其既成為  $\text{NH}_3$  者，則為  $\text{NH}_3$  氣迅速由觸媒之表面蒸發而去。此等反應均介諸活性中心而發生者，自不待言。



### 第三章 技術的考察

1. 原料氣體在高壓下之諸性質 要正確理解如氨之合成的高壓工業，即要先明白合成所用之諸氣體，其在高壓下之技術立場，視為重要之諸性質。

(a) 壓縮係數 第一，所稱為要重者，即容積因壓力之變化，究為若何是也。關於氨之合成之一切問題，此性質必要考慮者也。其詳細姑省略之。第8圖示壓力與壓縮係數之關係，即以 1 mol 氣體，在標準溫度及壓力所具之壓力及容積之積除其在既知壓力之容積所得之數  $PV/P_0V_0$  與壓力之關係是也。在理想氣體，此值不關壓力之如何，



第 8 圖

如溫度一定，則必有一定之值。實在氣體則不然，其變化有如圖所示，故理想氣體定律，在高壓工業，自不能一一依其原狀適用之。

由此圖面，氣體在任何壓力之比重、比容等，均容易計算之。至其方法等，可參照以下之項中的計算。

(b) 黏度 導管中摩擦之計算，對流之傳熱計算等，黏度甚為

重要,如本大全第一册「化學工學篇」亦甚明瞭。但氣體黏度在高壓下之測定,今日仍極不充分,尤其在高溫爲然。惟此以實驗儀器之困難爲主要原因,不久必有可靠之數值產出無疑。在理想氣體,黏度亦與壓力無關,但實際則不然。又在常壓附近,溫度之上昇能使黏度增加,但在高壓之下,氣體之性質與液體甚爲接近,溫度上昇,則黏度急速低下,其具有液體之性質,當可想見,惟關於此點,今日猶未得正確了解。實驗值雖不見其十分一致,但在全體之根本理論,已可認爲正當。据 Boyd 之實測(J. H. Boyd, Jr.; Phys. Review, **35**, 1284, 1930) 並加適當之補正,關於 3:1 之混合氣體,其值有如次表:

第 4 表 (Pois  $\times 10^{-6}$ )

溫度°C.	壓 力 atm.							
	40	80	120	160	200	240	280	320
30	160	166	174	182	190	197	207	214
70	170	181	187	194	200	206	213	218

據此則溫度一定時,黏度隨壓力而增大,每100 atm.之差,約增10%,但此增加率在高溫度時有減少之傾向明甚。又在同一壓力,其受溫度之影響,以低壓爲甚。在 40 atm. 時,每 10°C. 爲 2.3%; 在 240 atm. 時,則不過 1.1% 而已。今以武斷之意見,以爲此率可推進至任何程度,並假定黏度之對數與絕對溫度之對數有直接關係,則 280 atm. 及 500°C. 時之黏度約爲  $256 \times 10^{-6}$  Poise [C. G. S. 之黏度單位,即 (g.)/(cm.) (sec.)]。此值決非可謂正確,但在今日之情勢,不得不使然耳。

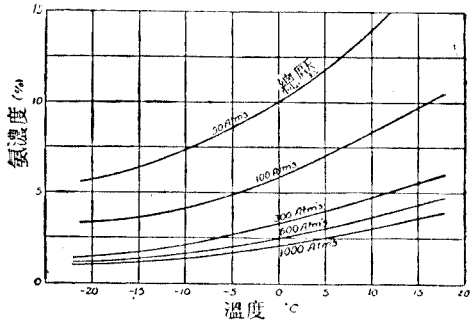
(c) 傳熱係數 傳熱係數在工學上亦極重要,但其實測值,就著者所知,尙付缺如。惟若由氣體之定容比熱與黏度而歸納之,未始不可。夫通常氣體之傳熱係數  $\lambda$ , 可以

$$\lambda = \text{定數}(\mu)(C_v) \quad (8)$$

式表之,故若知黏度  $\mu$  及比熱  $C_v$  因溫度及壓力而起之變化,則所期望者,已略可推量。式中之定數約為 1.9 可矣。 $\mu$  之變化之模樣,既如(b)項所述;定容比熱因壓力之變化,殆不成爲問題。故在  $400^\circ\text{C}$ . 以上而意其無變化者,亦無大差。然則影響  $\lambda$  者  $\mu$  而已矣。定數雖不能謂不受壓力之影響,今假定其不變,則  $\lambda$  之值,在前述 280 atm. 及  $500^\circ\text{C}$ . 之場合,較在常溫時之值,約有 256/207 之增加。3:1 之  $\text{H}_2 + \text{N}_2$  時,氣體在常溫常壓之  $\lambda$  約為 0.00021,故其在 280 atm. 及  $500^\circ\text{C}$ . 時,則其值為  $(0.00021)(256)/(207)$  即 0.00026, 當無大誤。此種結論,一見或以爲與實際不無矛盾。例如高壓合成管內之保溫劑等之保溫力,雖謂因高壓混合氣之侵入其空隙,而極爲惡化,但若以此係高壓中熱傳度較大之氫,因其特有之擴散力,較氮早速擴散於空隙內所致,當較妥當是即 3:1 之  $\text{H}_2 + \text{N}_2$  之混合氣,其在常溫常壓之  $\lambda$  爲 0.00021, 以較  $\text{H}_2$  之爲 0.00041 者,由此事實,亦可推察之。職是之故,高壓管內之保溫,用密緻之保溫劑,俾氣體不便於擴散,當較得策;但材料自身之傳導度甚大時,反爲不利。保溫力之低下,若係與普通在空氣中之值比較而云者,則 3:1 之  $\text{H}_2 + \text{N}_2$  混合氣中之惡化,自屬當然之事。保溫劑中小空隙用  $\lambda = 0.00006$  程度之空氣充滿時,及用  $\lambda = 0.00021$  之混合氣充滿時不同,察其對於保溫上有如何重大之影響,自易明白。高壓下之保

溫度，毋寧使用混合氣體在常壓之實驗值，應不發生多大之差異也。

**2. 氮在高壓時之性質** 高壓混合氣與氮之混合物，因冷卻液化而分離其中之氮時，欲知混合氣中氮之濃度得因冷卻溫度而凝縮至若何程度者，可由第 9 圖明之。此值當為平衡時之值，凝縮若繼續而達到此點，在經濟上未必有利，但其程度之為何，略可由此推知之。



第 9 圖 低溫時氮之飽和氣量

此際應加注意者：

即混合氣溶解於液化氮之量；如果亨利定律 (Henry's law) 此時能够適用，則溶解度與該分壓為比，50 atm. 時應為常壓之 50 倍，但此法則在高壓卻不能成立。液化氮中溶存此等氣體，每因其用途而生多大之障礙者，例如液化氮在冷凍工業有極大之應用，此時如其中溶存不凝性之氣體，大可減少氮之凝縮器冷卻器之傳熱係數，故其用於此種目的時，非用適當方法使其中溶解之氣體放出然後搬出之不可。又如氮之氧化，如有多量之氫混在，亦非所欲。關於上述高壓下之液化氮中混合氣體的溶解度，拉爾松曾加研究焉。

**3. 壓縮及循環所要之動力** 茲將混合氣體壓縮至所期之壓力，及在此壓力以所期之空間速度，使其介諸導管而循環於觸媒室、熱交換器、冷卻器等，所要之動力，計算如次：

今 3:1 之混合氣的平均分子量為

$$\frac{(3)(2) + (28)}{(4)} = 8.5$$

而其密度，即 1 m.<sup>3</sup> 在 20°C. 及 1 atm. 之重量為

$$(8.5)(273) / (22.4 \times 293) = 0.354 \text{ kg./m.}^3$$

故 1 噸 1,000 kg. 之氮

$$(1,000) / (0.354) = 2,820 \text{ m.}^3$$

壓縮、循環、氮之分離等，其因漏洩及其他之損失，倘約為 10%，則

$$(2,800) / (0.9) = 3,130 \text{ m.}^3$$

其中  $3/4$  為氫，與 2,347 m.<sup>3</sup> 相當， $1/4$  為氮而與 783 m.<sup>3</sup> 相當。

通常以  $n$  段之壓縮機，由初壓  $p_1$  壓縮而至終壓  $p_2$  時，所要之工作，大略可以

$$W = nP_1V \frac{k}{k-1} \left[ n \sqrt{(p_2/p_1)^{(k-1)/k}} - 1 \right] \quad (9)$$

式表之。式中  $k$  即該氣體之定壓比熱用定容比熱除得之數，其值隨壓力而變，但此時採用 1.4，當無大差。 $V$  即在 1 atm. 每秒所壓縮之氣體容積。故在現今每日產  $\text{NH}_3$  20 公噸之大合成爐，

$$V = (3,130)(20) / (24)(3,600) = 0.760 \text{ m.}^3/\text{sec.}$$

$P_1$  為 1 atm.，與 10,330 kg./m.<sup>2</sup> 相當。假定壓縮機為 300 atm.，分 4 段而作用，

$$W = (4)(10,300)(0.760) \frac{(1.4)}{(0.4)} \left[ 4 \sqrt{(300)^{(0.4)/(1.4)}} - 1 \right] = 55,500 \text{ kg.m./sec.}$$

今以 1 H. P. 為 75 kg. m./sec. 時，

$$W = (55,500) / (75) = 740 \text{ H. P.}$$

設壓縮機之能率為 70%，電動機之能率為 92%，則實際所要之電動機之馬力

$$(740)/(0.70)(0.92) = 1,150 \text{ H. P.}$$

是即日產氨 20 公噸，300 atm.，4 段之壓縮機，約需 1,200 馬力。

其次即循環所要之動力問題。現今在如斯高壓之配管中的壓力差，普通估計為 10 atm.，而不關空間速度及管徑之為何。著者欲於此處作較合理的計算，評定此種假定之正否。因此要先作種種之假想。第一，循環系之氣體之平均溫度設為 30°C。此時混合氣中，無論何時當然含有 NH<sub>3</sub>，是乃離去合成管經冷卻（或其他方法）分離後之餘留者。今假定其為 -35°C。（即被蒸發中之液體氨所冷卻），然則當其平衡（300 atm.）時，由第 9 圖觀之，約餘留 1% 之氨。但實際上因接觸寒冷時間之不充分等，故若假定殘存者為 3%，則其在 30°C. 及 1 atm. 時，可與密度

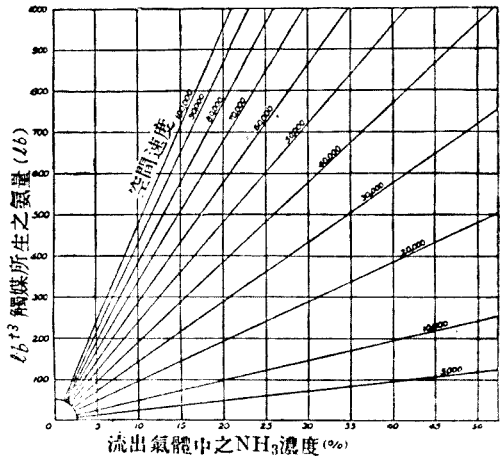
$$\frac{[(0.97)(8.5) + (0.03)(17)(273)]}{(22.4)(303)} = 0.348 \text{ kg./m.}^3$$

之氣體相當。

設第 5 圖可以適用，並擇 20,000 為空間速度時，流出氣體中之 NH<sub>3</sub> 濃度，在 475°C. 之溫度，約為 21%；倘折減估計其為 18%，其中因有 3% 不能收回，故所產生者為 15%。

此時之問題，即實際應以若何之空間速度最為適宜。根據埃恩斯特（Ernst）之報告（後章參考之項參照），謂現在工廠中所用者，多為 20,000 或在此數以下。空間速度之巨大如 150,000 者，有時亦得實用，但此處應加考慮者，即保持反應溫度之問題是也。第 10 圖所示者，即

在 5,000 至 100,000 之空間速度，流出氣體中之  $\text{NH}_3$  濃度與 1 ft.<sup>3</sup> 觸媒每小時所生成之  $\text{NH}_3$  總量之關係。今若在 300 atm. 使用 10,000 及 100,000 空間速度的情狀，由第 5 圖與第 10 圖而考察其熱量收支問題



第 10 圖 氨空間速度 1 小時之收量

時，流出氣體中之  $\text{NH}_3$  濃度，由第 5 圖追求之：空間速度 10,000 時為 25%，100,000 時則為 10%；由第 10 圖而知每小時生成  $\text{NH}_3$  之總量，換算為法國式，前者觸媒室每 1 m.<sup>3</sup> 得 1,936 kg.，後者得 7,860 kg.。是即生成氣體之量，後者為前者之 10 倍，而發熱總量則約僅 4 倍。故若將生成氣體攜去之顯熱列入考慮，則使用較大空間速度時，溫度之保持，自較困難。以下之計算，係以上記空間速度 20,000 為準。

空間速度 20,000，可收取之  $\text{NH}_3$  為 15% 時，由第 10 圖而知 1 ft.<sup>3</sup> 觸媒每小時生成之  $\text{NH}_3$  之量為 150 lb. 若將此換算為 1 m.<sup>3</sup> 觸媒，每小時之  $\text{NH}_3$  之 kg.，則

$$(150)(35.3)/(2.2) = 2,410 \text{ kg./m.}^3/\text{hr.}$$

故若日產 20 公噸之  $\text{NH}_3$ ，則每小時能生

$$\frac{(20)(1,000)}{(24)} = 833 \text{ kg.}$$

之  $\text{NH}_3$  已可，因此觸媒之容積  $(833)/(2,410) = 0.346 \text{ m.}^3$ ，是即所要之觸媒應為 346 l。

今空間速度 20,000 時，要有

$$(0.346)(20,000) = 6,920 \text{ m.}^3$$

之標準溫壓的 3:1 混合氣體（含 18% 之  $\text{NH}_3$ ），但當其在  $\text{NH}_3$  凝縮器之出口，則為

$$(6,920)(1 - 0.15) = 5,880 \text{ m.}^3$$

而入循環唧筒。由第 8 圖而知在 300 atm. 之  $PV/P_0V_0$  壓縮率為 1.2，故在 300 atm. 占有  $1 \text{ m.}^3$  之混合氣體，其在常溫常壓之容積  $V_0$  為  $(300)/(1.2) = 250 \text{ m.}^3$ 。故在唧筒吸入口每秒之容積，即

$$(5,880)/(250)(3,600) = 0.00653 \text{ m.}^3/\text{sec.}$$

其次為導管之大小。今假定其內徑為 0.025 m.，即 2.5 cm.，其中之流速為  $u$

$$u = (0.00653)(4)/(0.025)^2(3.14) = 13.3 \text{ m./sec.}$$

其黏度，如前所記，為 0.00021 C. G. S. 單位，故若計算其 Reynolds' 數，

$$dup/\mu = \frac{(0.025)(13.3)(0.348)(250)}{(0.00021)} = 1,380,000$$

與此相當之摩擦係數  $f$ ，為安全計，約為 0.0052，故若以  $\text{kg./m.}^2$  表示壓力差，而以  $\Delta p$  標記之，

$$\Delta p = \frac{2fL\rho u^2}{gd} = \frac{(2)(0.0052)(200)(87)(13.3)^2}{(9.8)(0.025)} = 131,000 \text{ kg./m.}^2$$

此處管長  $L$  為 200 m. 此  $\Delta p$  若以  $\text{kg./cm.}^2$  示之，則為  $13.1 \text{ kg./cm.}^2$ ，



約 12.7 atm.。由是可知,在前述假定之下,通常謂之 10 atm. 者,誠無大誤,但此能隨管徑、管長及空間速度而變化,自不待言。

循環所需之動力,係以  $\Delta p$  乘每秒之流量,而以 75 除之者,是即理論之馬力也。

$$\text{理論馬力} = (0.00653)(131,000)/(75) = 11.4 \text{ H. P.}$$

設唧筒及電動機之效率為 60%, 則

$$\text{實際馬力} = (11.4)/(0.60) = 19 \approx 20 \text{ H. P.}$$

是即壓縮及循環之全馬力為  $1200 + 20 = 1220 \text{ H. P.}$  循環所要之動力,較之壓縮所要之動力為極少,於此可知。又在上面之計算,應授與氣體之運動能力,略為  $0.1 \text{ kg. cm.}^2$ 。

福塞由極簡單之假定,在 100 atm., 200 atm., 及 1,000 atm. 之壓力,把每 1,000 kg.  $\text{NH}_3$  所需壓縮及循環之動力算出。茲列表示之。

第 5 表 在各壓力之壓縮及循環所要動力

壓 力	壓 縮 機	循 環 唧 筒	合 計
	H.P.		
100	990	113	1,103
200	1,140	26	1,166
300	1,150	19	1,169
1,000	1,580	3	1,583

4. 耐壓壁厚之計算法 肥厚之中空管受內壓時,倘其外半徑為  $r_0$ , 內半徑為  $r_i$ , 則次式成立:

$$r_0 \geq r_i \sqrt{\frac{k_i + (1 - 2/m)p_i}{k_i - (1 + 1/m)p_i}} \quad (10)_a$$

$k_t$  爲容許應張力,  $p_i$  爲內壓, 兩者均以  $\text{kg./cm.}^2$  計。 $m$  爲橫縮係數, 普通之鋼材約爲 3~4。今令  $m$  取其平均值, 10/3

$$\tau_0 \cong r_i \sqrt{\frac{k_t + 0.4p_i}{k_t - 1.3p_i}} \quad (10)_b$$

此外尚有 Clavarino 及其他公式, 茲省略之。今以  $p_i$  爲 300 atm., 卽 310  $\text{kg./cm.}^2$ ; 用高級鋼而取  $k_t = 1,050 \text{ kg./cm.}^2$ , 則

$$\tau_0 \cong r_i [(1050 + 124) / (1050 + 403)]^{\frac{1}{2}} = 1.35 r_i$$

故設內徑爲 50 cm., 卽  $r_i = 25 \text{ cm.}$ , 則  $\tau_0$  爲 33.73 cm., 而管壁之厚當爲 8.7 cm. 矣。但容許應張力, 因鋼之種類及溫度, 自有大差。例如克虜伯 (Krupp) 公司之 EF563R 鉍鎳鋼, 係 Ni 3%, Cr 0.75%, C 0.25%, 其結局強度爲 6000~7000  $\text{kg./cm.}^2$ ; 溫度爲 25 °C. 時, 其屈服點約爲常溫之 55%, 其結局強度遂爲 5,500  $\text{kg./cm.}^2$ 。由上記之 (10)<sub>b</sub> 式, 卽可明知: 分母之  $k_t - 1.3p_i$  如爲零, 縱如何增加壁厚, 亦不能耐壓, 故例如克勞德法, 暴露於高溫者, 要用特殊之材料。此時, 埃恩斯特 勸用 80~85% Ni, 20~15% Cr 之材料。事實上在克勞德法, 其包圍觸媒之部分所用之材料, 如 60% Ni, 34% Cr, 6% W, 0.4% C 者, 在高溫保持強度, 同時防止  $\text{H}_2$  之浸透。

許多合成管, 對於外套之耐壓壁溫度之低下, 竭力保持, 而使送人之冷氣體與其接觸。卡乍雷 卽其例也。管壁之厚, 雖因材料及溫度而定, 但多在 10 cm. 前後, 如卡乍雷 在 750 atm. 作業, 壁厚有達 17 cm. 云。

## 第四章 原料氣體

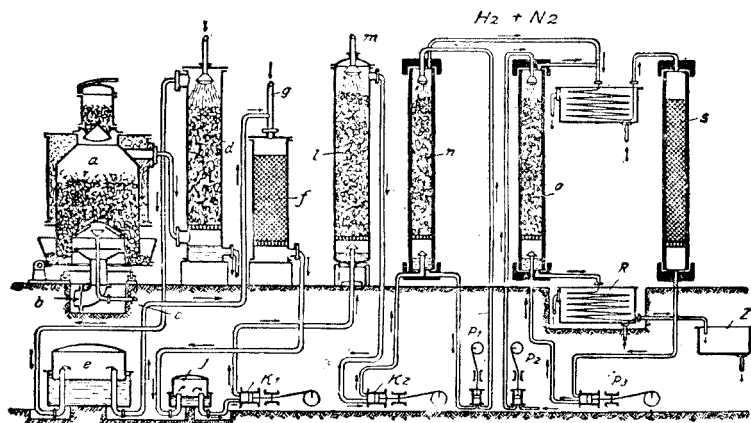
氮之合成，佔費用之最大部分者，非爲上述之壓縮費，而是原料氣體（尤其氫）之製造費。以向稱最經濟之 B. A. S. F. 法（即現之 I. G. 公司法）言之，原料氣體之製造費，且佔氮之生產原價之 60% 以上，其他方法，可想而知。雖然，在各法之計算，除電力費，煤炭，焦煤費之外，對於建設費之資本利息及修理費，維持費，工資，專利費，及其他許多項目，亦有檢討之必要，而諸事項，又因土地狀況，國情等，大有差異，故正當之估價及原價之算出，自非本小書所可能。且此種計算，每與時俱變，故不欲於此詳記之。以下僅對於此種計算應注意之事項，略爲提示而已。

通常以複雜之工程製得之原料氣體，較之由單純工程製得者，尤爲低廉。例如克勞德及林得法，由焦煤爐氣以取氫時，原料之焦煤爐氣的價格，當視焦煤之價格或其利用價值，及焦煤爐氣之利用價值而定。依兩者之利用，兩者之利益如何分配，以決定焦煤爐氣之價格。此外還要視收回之苯及其他物質之市價而定。若依照 B. A. S. F. 法，原料氣體之原價，且每爲其副產之碳酸氣的價格所左右。此碳酸氣或利用於硫酸銨之製造，或利用於脲之合成，或利用於蘇打粉之製造，均能使原價變動。此問題且要視原料氣體是否同在一系統之工廠製造，而大有差異。但自大體言之，本工業若爲複雜之化學製造工業的一部而成立，則原料氣體，自較低廉。故以煤或焦煤爲原料而製氫，較之單純電解法，當較有利。由上述諸點觀之，則在此種複雜系統之估價，具極大之伸縮性，自不

難於理會。

以下爲本工業之各論，其中在氣體工業既經說明者，及依電解法之製法，均省略之。

**1. B. A. S. F. 法 (I. G. 法)** *a* (第 11 圖) 爲大個迴轉爐格子水煤氣發生爐，水煤氣卽在此製造。一方用焦煤發生爐 (圖不示) 製造發生爐氣，此等氣體經焦煤塔 *d* 及回轉洗滌器水洗除塵後，各別入於 *e* 之貯氣庫。水煤氣及發生爐氣大體之組成如次表：



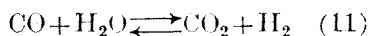
第 11 圖 哈柏波士(Haber Bosch)法合成氨之系統圖

*a.* 迴轉爐格子水煤氣發生爐 (或焦煤發生爐) ; *b.* 空氣入口 ; *c.* 蒸汽入口 ; *d.* 洗氣塔 ; *e.* 水煤氣及發生爐煤氣用貯氣庫 ; *f.* 氮接觸爐 ; *g.* 水蒸汽入口 ; *h.* 貯氣庫 ; *K<sub>1</sub>*, 25 大氣壓壓縮機 ; *K<sub>2</sub>*, 200 大氣壓壓縮機 ; *l.* 碳酸氣除去塔 (25 atm.) ; *m.* 高壓水 ; *n.* 一氧化碳除去塔 (200 atm.) ; *o.* 氨之吸收塔 ; *P<sub>1</sub>*, 液用唧筒 ; *P<sub>2</sub>*, 高壓水用唧筒 ; *P<sub>3</sub>*, 循環唧筒 (200 atm.) ; *q.* 氣冷卻器 ; *R.* 水冷卻器 ; *S.* 氨之合成管 ; *Z.* 氨水。

第 6 表

	水 煤 氣	發 生 爐 氣
氫	50%	6%
一 氧 化 碳	40%	30%
二 氧 化 碳	5%	3%
氮	5%	61%
	<u>100</u>	<u>100</u>

貯氣庫之容積約為 15,000 m.<sup>3</sup>，水煤氣用者有 2 座，發生爐氣用者有 1 座。其次欲使兩氣中 H<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> 略為 3:1，故約以水煤氣 2 與發生爐氣 1 之比率，用離心送風機混合送出，水洗後，用活性炭除去 SH<sub>2</sub> 及其他不純分，與由 g 進入之水蒸氣共同送入接觸室。於是氣體中之一氧化碳與水蒸氣作次式之反應，生二氧化碳及氫：



故上記組成之兩氣體以 2 : 1 之比率混合時，H<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> 雖略為 3 : 1，N<sub>2</sub> 稍有不足。

CO 在水蒸氣中之氧化，係依照 D. R. P. 271,516: 268,929(1913) : 300,032 : 284,176 : 293,585 (1914)，而為 W. Wild 氏所完成者。所用觸媒以鐵之氧化物為主體，復加適當之促進劑。其重要事項即觸媒之物理性狀及作用之溫度。又觀上式，欲使平衡偏向右邊，必要多

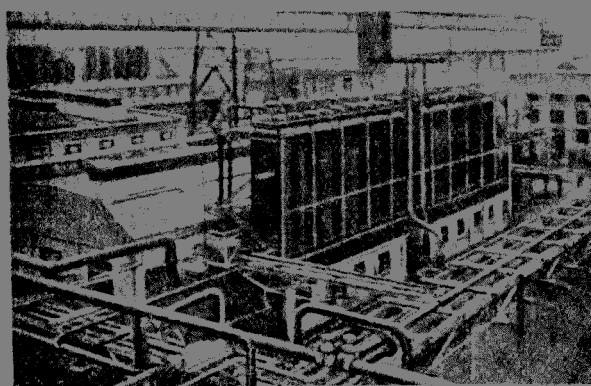


第 12 圖 造氣時所用之一氧化碳接觸氧化爐

量水蒸氣明甚。混合氣體於高約 18 m. 之塔，以約 85°C. 熱水使受  $H_2O$  飽和（即混合氣對水蒸氣略等於 1:2），復與反應完畢由接觸爐出來之氣體行充分熱交換後而入接觸爐，再而貯存於另一貯氣庫。

接觸爐內，觸媒置於 5 段之有孔板上。在俄庖工廠，爐分兩列，其外部有熱交換器。又兩列之爐間，置有氣體加熱爐，為爐開始活動時所必要者。上記之混合氣，先於第一接觸爐，略成為 25%  $CO_2$ : 5%  $CO$  之組成，次在第二爐， $CO$  之量遂減為 1~1.6%。反應溫度為 500~600°C。第 12 圖示麥塞堡工廠所用之爐室。

反應完畢之混合氣，在熱交換器受冷，失卻其大部分之水蒸氣而入



第 13 圖 二氧化碳之除去塔(25 atm.)

貯氣庫。其次用壓縮機將該氣體壓為 25 atm.。經同壓力之水在  $CO_2$  清除塔（第 11 圖  $m$ ）內洗滌，全部之  $CO_2$  殆可失去。此塔高 16 m.，徑 1.4 m.，內部充填拉氏環 (Raschig ring)（第 13 圖）。由此流出之氣體，經水分清除器而送於次項工程之 200 atm. 壓縮機 (3000 H. P.)，而含

有  $\text{CO}_2$  之洗滌水，則用與電動機及送水唧筒連結之白爾頓水車(Pelton water wheel) 約可收回 50% 之動力。

二氧化碳在壓力之下對於水之溶解度，請參照次表。

第 7 表 二氧化碳對於水之溶解度

$\text{CO}_2$ 分壓 atm.	0°C. 容 積	12°C. 容 積
5	9.2	6.5
10	17.1	10.3
15	23.6	14.5
20	28.6	18.2
25	32.5	21.6
30	36.0	24.8

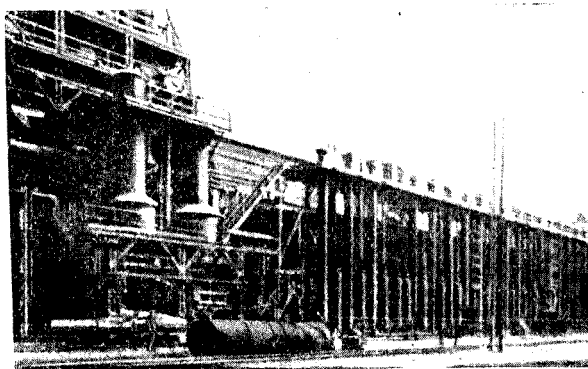
是故應用逆流式吸收， $\text{CO}_2$  濃度甚大時，令其與既有多量  $\text{CO}_2$  溶存之水接觸，務以一個清除塔完結  $\text{CO}_2$  之去離，其效率當較佳也。在白爾頓水車，壓力一經開放，溶存之  $\text{CO}_2$  立即氣化，於是將之導入貯氣庫，供  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  等製造之原料。

由塔出來之混合氣，尚有 1% 前後之  $\text{CO}_2$ ，及未受氧化為  $\text{CO}_2$  而仍餘留之  $\text{CO}$  (1~1.6%)，此兩者均非除去不可。因此，混合氣先壓縮為 200 atm.，次即送入於一氧化碳吸收塔（第 11 圖 *n*）。此塔係用鹼性第一銅鹽溶液以行吸收者〔D. R. P. 254,344(1910): 279,954:282,505 (1913) 288,843: 288,450: 289,694(1914)〕，高 12 m.，在 0.8 m. 外徑：0.12 m. 壁厚之耐壓管（第14圖）的內部，亦充填拉氏環，吸收液在 200 atm. 之下由上部壓入，混合氣由下方進入，失去  $\text{CO}$  而由上部流出後，

除去其隨伴之液，導入 NaOH 之塔以吸收全部的 CO<sub>2</sub>。既經使用之銅液，在減壓之下加熱，使放出 CO 後，可再供吸收之用。

此時混合氣體，在 200 atm. 之下，其純度甚高，可即供合成之用，但因 N<sub>2</sub> 少有不足，故另以空氣液化法製得之氮氣補充之。

以上為麥塞堡工廠當初完成時的工程，其後水蒸氣在 CO → H<sub>2</sub> 接觸爐之使用量得較減少，水煤氣之製法亦



第 14 圖 一 氧 化 碳 吸 收 塔

較進步，應特誌之。以前用焦煤，今則改用德國特有之褐煤製得之。此係 Fr. Winkler 完成之方法，將乾燥之褐煤，以粉末狀態送入，以半液體狀而正作渦旋運動之煤，使急速被熱至於赤熱程度（詳細載於 C. Krauch, Stahl u. Eisen, 47, 1120, 1929）。

2. 林得布隆 (Linde-Bronn) 法 焦煤爐氣略有以下之組成：

第 8 表 焦煤爐氣組成表

氫				55%
甲			燒	30%
一	氧	化	碳	6%
二	氧	化	碳	2%
其			他	3%



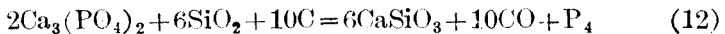
此其他之中，含有苯，乙烯及乙炔等。德國初期兩法均用，其後則以前法爲主。以焦煤爐氣爲氫之資源，曾不被重視，後因林得公司利用 1914 年布隆之專利，用分餾法開始製氫，初於比利時之小工廠試驗之後，1927 年用於塞尼山之 Sodingen 礦山之 Uhde 法，而見成功。

此法先將焦煤爐氣壓成 10 atm.，在壓力下洗滌而去其  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  等，餘部之  $\text{CO}_2$  用  $\text{NaOH}$  洗滌除去，依逆流式用液化氮使冷至約  $-40^\circ\text{C}$ .，乃入低溫部。此處亦以逆流式，利用液化氮之蒸發，使  $\text{H}_2$  以外之諸氣體幾全部液化而分離。其次令此稍有不純之氫氣（含有  $\text{CO}$ ）經液體氮之洗滌，除去一切尚存之雜質（詳細可參閱 Borchardt: Gas u. Wasserfach, 564, 1927）。依此法製得之氫，其純度極高，即如 Uhde 法之靈敏觸媒，亦不致受毒，而可長期使用。且氫之被液體氮洗滌之際，一部蒸發之氮，得妥爲調製，務使恰好作成  $\text{NH}_3$  合成用之混合氣（參閱「氣體工業」之項）。

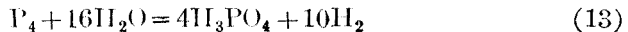
法國在煤礦地方，已在此以前，用焦煤爐氣爲氫之資源（Claude 法）。此法稱爲 Société L'Air Liquide (Claude) 法，但大體與林得法同。是即在苯之工廠，焦煤爐氣先壓成 30 atm.，經過苯之吸收塔，二氧化碳吸收塔，水洗塔， $\text{NaOH}$  塔等，如林得法然，次則送入膨脹機，分離乙烯，其他之碳化氫，甲烷，一氧化碳，氮等，得氫 90%，氮 8%，一氧化碳 2% 之氣體。此法尚含少許之  $\text{CO}$ ，但在克勞德法，如斯少量之  $\text{CO}$ ，並無妨礙，如欲將之除去，則仍用布隆之法可矣。

在以上之焦煤爐氣法，苯，乙烯等，可以收回，前者之收回能率，遠勝於在常壓者。

**3. 磷-水蒸氣法** 此係依照 1923 年 Liljenroth 之特許的方法 (D. R. P. 406,411(1923): 409,344(1924): 444,797(1925)), 其後爲 I. G. 公司所收買。此方法之特徵, 卽由磷礦石收取調合肥料之原料磷, 令其轉化爲磷酸時, 在鐵等觸媒存在之下, 使水蒸氣與其作用以得氫, 其反應如次:



此  $\text{P}_4$  於觸媒之存在, 及  $700^\circ\text{C}$ . 前後之溫度, 復經水蒸氣之處理,

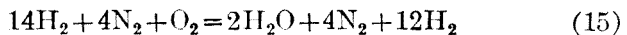


此時難免因次述之反應, 而生少許之  $\text{PH}_3$ :



此法既見諸實用者也。

**4. 空氣燃燒法** 此法非與卡乍雷或其他因電解以製氫者同, 亦不採用林得, 克勞德等之空氣液化法者, 其製混合氣時, 卽令空氣在氫中燃燒者也。空氣之  $4/5$  爲氮, 故由



之反應, 則氫之  $1/7$  失卻, 所生之混合氣, 爲原氫之  $16/14$ 。

**5. 其他之資源** 合成氨法以大規模爲最有利, 故縱有多少之氫, 欲其合成爲氨, 在經濟上誠不合算。按向來之經驗言之, 美國玉蜀黍醋酸之副產氫, 曾利用於  $\text{NH}_3$ , 現則多用於木精之合成; 一二電解蘇打之副產氫, 昔曾加考慮, 今已不成問題矣。

現在世界上合成氨之原料氣的製法大勢如次:

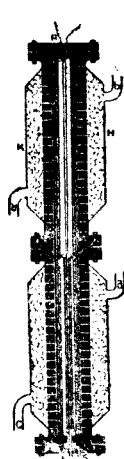
第9表 依氫的來源之合成氨生產能力

氫之來源	1931年初能力(庄司氏)		1931~32(Waeser氏)
	噸氫	%	%
水煤氣	1,251,550	54.8	52.04
焦煤爐氣	605,400	26.5	29.74
水之電解	366,750	16.1	16.69
副產氫	22,750	1.0	1.07
其他之氫	36,000	1.6	天然煤氣 0.46
計	2,282,450	100.0	100.00% = 2,608,760噸

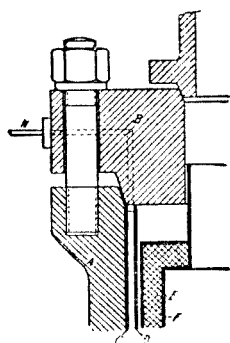
## 第五章 合成法各論

**1. B. A. S. F. 法** 混合氣體（參閱第 11 圖）在 200 atm. 入合成爐，其 10~20% 化成  $\text{NH}_3$ 。其次以  $P_2$  之循環唧筒送入  $O$  之吸收塔，此處在 200 atm. 之下用水吸收除去  $\text{NH}_3$ ，未反應之氣體復歸於合成爐，其既成爲  $\text{NH}_3$  而除去之部分，可以新混合氣體補充之。在吸收塔所成之氨水，經  $R$  之冷卻器而噴出於低壓容器，於是成爲 20~25% 氨水，送於較大容器。

當初合成管之構造，因高溫高壓之故，遭遇各種困難，其後逐加改良，至於今日，則極爲安全，其修理費等亦爲僅少。合成管及與其下方直接之熱交換器有如第 15 圖之構造，其頂部之一部及側壁之一部，如第 16 圖所示。第 16 圖  $A$  之耐壓壁，高 12 m., 外徑 1.1 m., 內面有  $C$  之裏層，厚約 2 cm.。  $A$  之兩端，形成凸邊，備有鋼製之蓋  $B$ 。此  $B$  與  $A$  接觸之面，呈圓錐狀。安置之際，用水壓機壓着之。外管  $A$  之厚爲 12 cm., 約 23 cm. 之間隙即開徑約 4 mm. 之小孔，故全面有無數小孔。此所以使滲透裏層  $C$  之氫逸出外部，而不致侵  $A$  之器壁。



第 15 圖

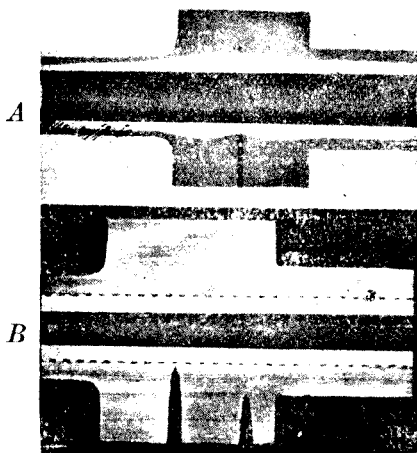


第 16 圖

此事觀第 15 圖可以明之。 $C$  之內部有  $D$  之圓管，與  $C$  相距  $1 \sim 2$  cm.，其與  $C$  之間形成環狀之室。氮由  $N$  管導入此室，一方避免  $C, D$  之過熱，防止氫對於  $C$  之作用，同時亦能阻止其擴散。 $E$  為與  $D$  同心的鐵管，觸媒即充填於此。 $B$  即保溫材，用以包圍觸媒室者。此等材料之重量極大，外套及蓋約 60 公噸，全體約為 75 公噸。

鋼中氫之擴散及因此而變質之事項，可由第 17 圖  $A$  及  $B$  判明之。圖中略呈白色者，即因氫之擴散而變質之部分，其程度受溫度及壓力之影響甚大，但普通可因小孔之穿鑿而大見減少，顯然如  $A$  所示；其如  $B$  施加裏層者，耐壓之外套，殆無變質之事。故本法之接觸管之構造，可謂極為合理者矣。

關於使用之觸媒，其詳細不明，但若據 Paul Pascal 氏 (Synthesis et catalyses industrielles, Paris, 1925, 55) 所云，其外觀比重 (apparent density) 為 5.6，粗細約有  $10 \sim 12$  mm. 之直徑，係多孔質之鐵，其中含有  $4 \sim 6\%$  之  $Al_2O_3$ 。一管之觸媒保有量約 750 l.，重量為 2 公噸。是即空間部分約及其半。1 l. 之觸媒，普通每小時約生 1 kg. 之  $NH_3$ ，倘一次之通過約生  $6\% NH_3$  之比率，則每小時通過觸媒層之混合氣，當為  $150 m.^3$  (200 atm.)，即約 10 公噸，其與觸媒接觸之



第 17 圖 氫素在鋼中擴散之狀

時間約 20 秒。若改算爲既述之空間速度，按第 8 圖 200 atm. 之  $P/P_0V_0=1.12$ ，故  $S.V.=(200)(150)(1000)/(1.12)(750)=35,800$ 。現在此種合成管，日可固定之氮，約達 55 公噸云。

作業開始時，先充混合氣，繼用電加熱。約達 500°C. 時，即可不要外熱。1922 年以前，均用氣體行內部加熱者。

本法可製得 20~25% 之氨水，但如果有製取氨氣之必要時，用精餾塔使與水分離，氨則保存於油封之貯氣庫。

**2. 克勞德法** 由氨之合成平衡圖可以見出：在 550°C. 使用 1000 atm. 以得 40%  $NH_3$ ，並非困難。且在此情形，未反應之氣體，縱不使其循環，而令其分成數段與觸媒接觸，則餘氣爲量極少，而無多大差異。最初因專利關係，克勞德 避免循環之應用，但最近似亦有使用循環者。然如前述，所需動力，僅少已足。此因 B. A. S. F. 之循環特許 F. P. 406,943; 417,940 已於 1924~1925 失去效力故也。

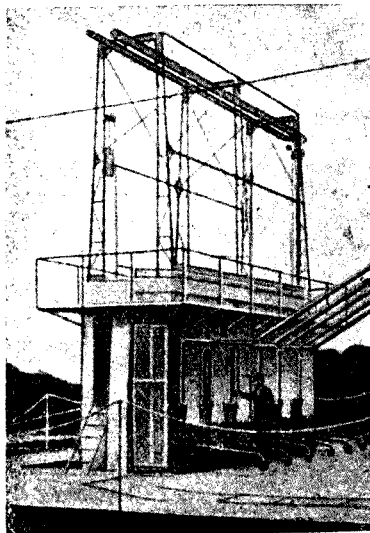
克勞德法 之利點，因使用高壓之故，裝置概係小型，材料極爲經濟；但其材料需要特殊物質，價自較昂，而與上述之利點相消。由動力之點言之，若按福塞之計算，則其必非低廉可知；但混合氣體既達如斯高壓，壓力提高時，所要之容積的壓縮，不若在低壓時之甚，由是動力之消費，自不若理思之大也。

氣體流出合成管後，含有高濃度之氨，故若單以水冷卻，便可使氨液化。

此法有其長短可言，其最大缺點，即其大量之反應熱，不易於處分。即依克勞德自身之計算，亦以爲如保持反應管之溫度，則所發生之熱量，

已足使觸媒被熱至  $1,000^{\circ}\text{C}$ 。第 18 圖係三和士築成之室，內裝置合成管者。溫度既高，觸媒之壽命自短，或謂約 200~300 小時，即有更新之必要，意在今日此點必已大加改善矣。觸媒之取換，原為頻繁之工程，但目下之設計，均力求其簡單化也。

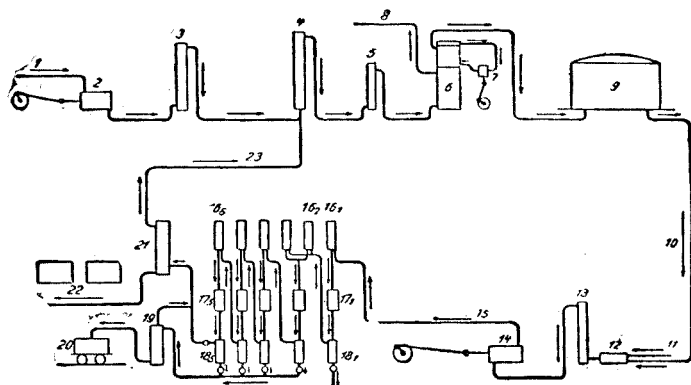
第 19 圖即此法之系統圖。焦煤爐氣用 (2) 之壓縮機壓縮，經重油除苯塔 (3) 除去  $\text{C}_6\text{H}_6$  後，在 (4) 失去碳酸氣，復經乾燥器 (5)



第 18 圖 克勞德法之合成管室

及分離器 (6) 而受分餾，含有約 50% 甲烷之液化部分，由 (8) 而離開裝置，其含約 20% 氮氣之氫，則導入 (9) 之貯氣庫。(12) 為燃燒室，在此處燃燒空氣，務期得到  $(3\text{H}_2 + \text{N}_2)$  之混合氣，其因反應結果而生之水分，在冷卻器 (13) 失掉，然後入於 8 段之超高度壓縮機，遂於此處壓成 1,000 atm。由 (14) 出來之高壓混合氣，導入反應管 (16)<sub>1</sub>，後者容納曾經使用之廢觸媒，CO 於此受  $\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$  之反應，成為無害之  $\text{CH}_4$ 。但此處因  $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$  之反應，亦能生不少之木精。克勞德謂  $\text{CH}_3\text{OH}$  之生成量，可達 25%。反應之生成水，在 (17)<sub>1</sub> 及 (18)<sub>1</sub> 受冷而分離。CO 失掉後之氣體，乃進入合成管。

合成管以 (16)<sub>2</sub> ~ (16)<sub>6</sub> 之 5 個成為 1 組，其中最初之 2 個並列，後之 3 個直列而聯結，各管之後有 (17)<sub>2</sub> ~ (17)<sub>5</sub> 之冷卻器及 (18)<sub>2</sub> ~ (18)<sub>5</sub>



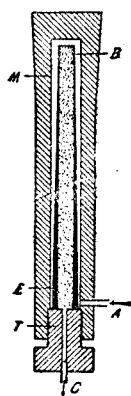
第 19 圖 克勞德式合成法之系統圖

- |             |  |   |
|-------------|--|---|
| (1)由焦煤爐來之煤氣 | (9)貯氣庫   | (16) <sub>2</sub> ~(16) <sub>6</sub> 合成管  |
| (2)壓縮機      | (10)氮氣導管   | (17) <sub>2</sub> ~(17) <sub>5</sub> 冷卻器  |
| (3)除苯塔      | (11)進入(12)之空氣入口  | (18) <sub>2</sub> ~(18) <sub>5</sub> 氨分離器 |
| (4)除碳酸氣塔    | (12)空氣燃燒室  | (19)液化氨容器                                 |
| (5)乾燥器      | (13)冷卻器  | (20)液化氨輸送管                                |
| (6)煤氣分離器    | (14)超高壓縮器  | (21)洗氨塔                                   |
| (7)膨脹機      | (15)混合氣導管  | (22)氨水導管                                  |
| (8)甲烷氣送入焦煤爐 | (16) <sub>1</sub> , (17) <sub>1</sub> , (18) <sub>1</sub> 混合氣精製器 | (23)餘氣之循環導管                               |

之氨分離器。但 (16)<sub>2</sub> 及 (16)<sub>3</sub> 則共有 1 個之分離器。

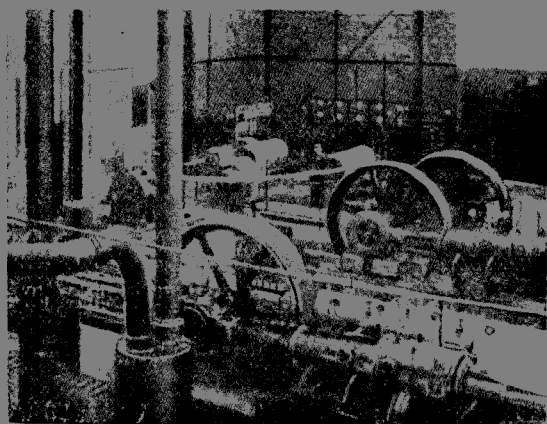
第 20 圖示合成管之構造。外套之耐壓壁 *M*，其上端加強，高 1.5 m.，外徑 24 cm.，內徑 10 cm.（最近之較大型者，高 3.5 m.，外徑 70 cm.）。其 *T* 之蓋有螺旋扭緊之。內部有同心圓之空隙，*B* 之保溫材下部漸厚，觸媒填入於內管。

高壓氣體由 *A* 而入（室溫），沿 *B* 之外壁而上，在 *B* 處與觸媒接觸，由上流下，由 *C* 而出管外。初由 *M* 外



第 20 圖





第 21 圖 克勞德超 高 壓 縮 機

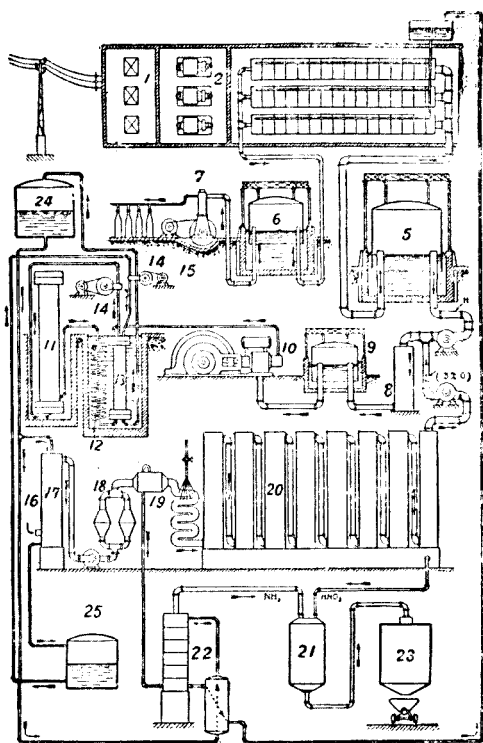
套之外部用電加熱以開始反應，迨氣體達於 *B* 部而熱至  $500^{\circ}\text{C}$ ，則不再加外熱，而反應已自得繼續。且因下部之保溫材較為豐厚，故全體略可保持均一之溫度。

觸媒之製法，即當鐵由爐流出之前，令氧吹入使成  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ，加 1%  $\text{Ca}$  或  $\text{Mg}$  於其中，乃投入於水，使成為  $2\sim 4$  mm. 之細粒。然後使其還元。1 kg. 之觸媒，每小時可得 6 kg. 之氨。流速約為 B. A. S. F. 法之半云。第 21 圖所示者，即本法之超 高 壓 縮 機 也。

**3. 福塞 (Fauser) 法** 本來此法之特徵，在乎製造原料氣體時所用之水電解槽的新考案，及混合氣體之預熱法，接觸室之氣體導入法等。但無論何種新考案，當新工廠設計之時，因逐次之改良，遂使特許文面所示之特式，漸見消滅。此不獨本法為然，其他方法，亦莫不皆然。

第 22 圖示本法之系統，第 23 圖示合成管內部之構造。前圖 1~5 為製造電解氫之部分。用送風機由氫之貯氣桶 5 吸出之氫，與他方因氨

之氧化而生之廢氣(約含 3% 之氧及微量之  $\text{NO}_2$ )混合,而入於 8 之精製塔。此處以  $400^\circ \text{C}$ . 之溫度,及以  $\text{Cu}$  為主體之觸媒的存在,除去氧及其他夾雜之氣體,再經 9 之混合氣貯庫,乃受  $250 \sim 300 \text{ atm.}$  之壓縮機 10 壓縮,先入氨之氯化器 13,此處與用稀氨水除去  $\text{NH}_3$  後之餘氣合併,乃用 14 之循環唧筒,使由合成管之下方導入。



第 22 圖 福塞式合成法系統圖

此合成管之入口與第 23 圖之  $F$  相當。當混合氣體繞生成氣體之流通細管之周圍而上時,因熱交換之作用而被熱,即由  $B$  之交換器而入於上部之合成管  $A$ 。

- |          |            |
|----------|------------|
| 1 變壓器    | 14 循環唧筒    |
| 2 變流器    | 15 唧筒      |
| 3 電解器    | 16 空氣入口    |
| 4 蒸餾水    | 17 氨與空氣混合塔 |
| 5 水煤氣庫   | 18 氧化器     |
| 6 二氧化碳氣庫 | 19 低壓汽罐    |
| 7 氧之壓縮機  | 20 吸收塔     |
| 8 精製塔    | 21 硝酸與氨反應器 |
| 9 混合氣庫   | 22 氨蒸餾塔    |
| 10 爐縮機   | 23 硝酸銨貯存器  |
| 11 合成爐   | 24 25% 氨水  |
| 12 冷卻蛇管  | 25 1% 氨水   |
| 13 氨吸收塔  |            |

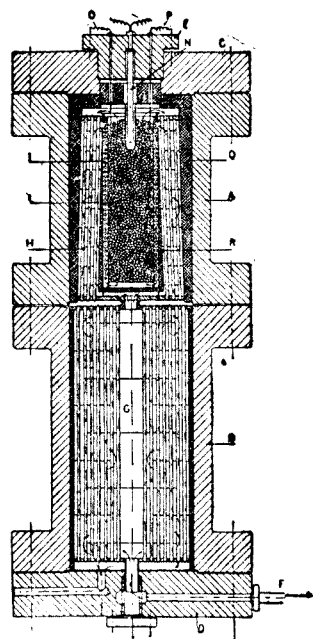
初與保溫材  $Q$  接觸之部分行同樣之熱交換，次由上部入於具有蛇管狀加熱線之  $I$  部而下降，由合成部之下方而入於觸媒  $L$ 。合成既經完畢，混合氣體由觸媒室上部入於細管，與流入之氣體行熱交換而被冷，由  $F$  之反對側流出管外。

由合成管出來之氣體，在 22 圖之 12，用水冷卻，次入 13 之  $\text{NH}_3$  吸收器，用水吸收其中之  $\text{NH}_3$ ，餘氣則與新氣混合而循環。13 所得之 25% 氨水，用 15 之唧筒，送至 24 之容器而貯存之。其一部分，可在 17 之處，與由 16 進入之空氣作成適合於氧化之

混合氣體；廢液約為 1% 氨水，則存於 25，供 13 吸收  $\text{NH}_3$  之用。另一部分之 25% 氨水，可利用氨氧化器 18 出來之氣體在 22 之處預熱之，並藉 19 作成之低壓蒸氣，使與水分分離，然後與一方因氨之氧化而製得之硝酸，在 21 化合，使成為硝酸銨而貯於 23。

福塞法之作業，不必按上列系統，可因地方情形，酌加變更。例如有製造硫酸銨以代上述之硝酸銨者。

所用觸媒，亦係鐵之氧化物而加以 4~5% 之促進劑者。合成爐日產 10 公噸者，可裝 1,500 kg. 之觸媒，約經 6 個月而更新之，其間每 1 kg.



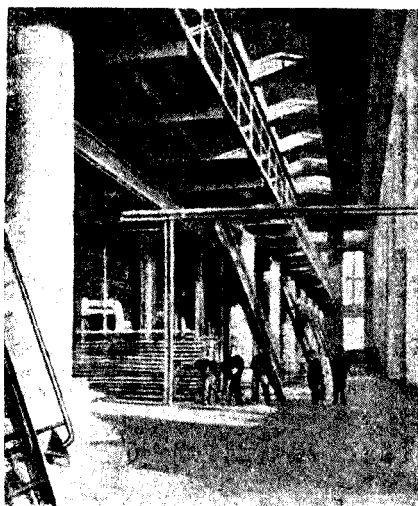
第 23 圖 福塞合成管

可合成 1,100 kg. 之  $\text{NH}_3$  云。

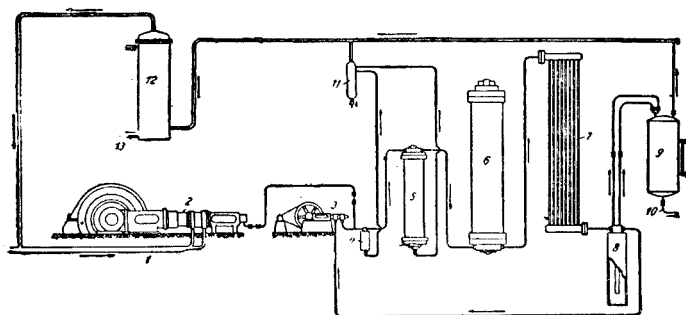
本法在意大利受大化學工業企業團 Montecatini 統轄，於歐洲各地建設工廠。

第 24 圖即依照本法之一工廠的合成爐室也。

4. 卡乍雷 (Casale) 法 卡乍雷法之合成壓力為 700 ~ 800 atm., 故其甚大之發熱量，應如克勞德法巧妙處理之，俾溫度得維持在 500 ~ 550° C. 之間方



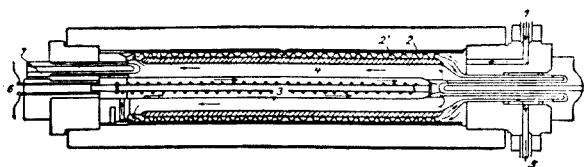
第 24 圖 福塞法合成爐室



第 25 圖 卡乍雷法系統圖

- |            |            |             |
|------------|------------|-------------|
| (1) 混合氣導入管 | (6) 合成爐    | (11) 除油器    |
| (2) 壓縮機    | (7) 冷卻器    | (12) 氨之收回器  |
| (3) 循環唧筒   | (8) 高壓氨貯存器 | (13) 氨水之取出口 |
| (4) 除油器    | (9) 低壓氨貯存器 |             |
| (5) 精製塔    | (10) 取氨栓   |             |

可。因是而令混合氣體約含 3% 之氮而入於合成管。合成管之能力雖因此而降低，但觸媒之有效期間得因而延長。第 25 圖即在 Terni 地方此工廠的系統圖。(2) 之油用壓縮機(電動機直結)為 6 段式，可壓縮至 800 atm.。被壓之混合氣體，經(4)之除油裝置，及(5)之精製塔，而入於(6)之合成管。由此而流出之氣體，約 200° C.，經(7)之水冷器冷卻，液化之氮在(8)與氣體分離，餘氣約含 3% 之氮，用(3)之循環唧筒使與新氣共同循環。液體之氮，約為 20 atm. 之壓力，貯於(9)之容器，可由活栓(10)取出之。由(9)發出之廢氣，可藉(12)而收回其含有之氮。



第 26 圖 卡乍雷合成管

- |              |        |             |        |
|--------------|--------|-------------|--------|
| (1)混合氣入口     | (3)電熱線 | (5)生成氣出口    | (7)熱電偶 |
| (2'),(2)熱交換器 | (4)觸媒室 | (6)進入(3)之導線 |        |

本法之合成管，如第 26 圖所示，保持許多專利(D. R. P. 359,974; 374,773; 374,775)。外部之耐壓管，兩端用凸邊閉塞，內部有許多同心圓。最內部有(3)之加熱線；且為避免與其他金屬接觸，故令其纏繞於絕緣之心棒。此部分之外壁與次管之內壁之間即為(4)之觸媒室，其外部有保溫材包圍，再其外部有海參狀之花紋管，形成兩條蛇管。混合氣由(1)進入，通過外部之蛇管(2)而入於(3)，此處受熱至

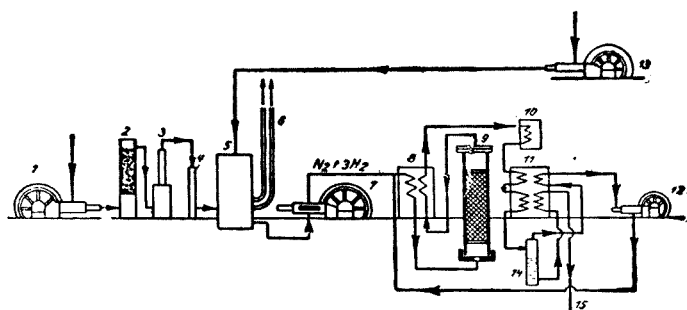
反應溫度而入接觸室。合成既畢，氣體通過蛇管（2'）時，與（2）行熱交換而流出外部。依此方法，管之內部以中心之溫度最高，愈近外壁則溫度漸低，故依 Miolati 之言(Giorn. chim. ind. appl., 5, 439, 1923)，即在數百度之溫度差，外套受熱之程度，仍是甚少，且耐壓套之製作，用普通之鋼可矣。觸媒之製法與前法大同小異。

**5. 塞尼山(Mont Ceniz)法** 此法係於1925年在德國 Westphalia 之 Sodingen 的塞尼山(Mont Ceniz)煤礦區開始作業，所用觸媒具有極大活性，在 80~90 atm. 及 400°C.，即可得 10~25% 之  $\text{NH}_3$ 。因低溫低壓之故，其一切機器均可用 Siemens Martin 鋼及普通之軟鋼製作。觸媒係以亞鐵氰錯鹽為原料，例如亞鐵氰化鋁是，其不用水之溶媒而使由有機溶媒而沈澱者，尤為特徵。

混合氣體尤其是氫，最初曾依 Messerschmidt 之鐵-水蒸氣法，最近則依照前述之林得布隆法。此種以液體氮洗除氫中之雜質而極為有效之事實，得依次證明之，是即原料氣體，此外不必再加任何精製，雖如本法所用之觸媒對於毒素極為靈敏，亦不見何等能力之低下，而得長期使用之。

焦煤爐氣中之硫化物，依 Ges. f. Kohlentechnik 之法〔以  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  + 鹼質之存在除去硫黃，除硫劑藉空氣氧化而為硫黃及原成分〕除去之，再依林得布隆法精製之。是即用壓縮機（第 27 圖 1）將焦煤爐氣壓為 12 atm.，在（2）~（5）依布隆法分為  $\text{N}_2+3\text{H}_2$  及  $\text{CH}_4+\text{CO}$ ，後者由（6）導入焦煤爐，用為燃料。 $\text{N}_2+3\text{H}_2$  由合成管（9）之下部入（要先經熱交換器），合成完畢後之氣體，由上部流出，在熱交換器（8）授

熱與流入之氣體，次經水冷卻器（10），逆流冷卻器（11），而至（14）之液體氮分離器，使液體氮分離；餘氣通過（11）後，用循環唧筒而使其循環。逆流冷卻器，利用（14）之液體氮的氯化熱而冷卻，氯化之氮則經（15）而利用於其他之工程。



第 27 圖 塞尼山 (Mont Cenis) 法系統圖

- |                                   |                         |
|-----------------------------------|-------------------------|
| (1) 吸引焦煤爐煤氣之唧筒                    | (9) 接觸爐                 |
| (2) 二氧化碳之洗滌塔(12 atm.)             | (10) 水冷卻器               |
| (3) 除二氧化碳器                        | (11) 逆流冷卻器              |
| (4) 冷卻器                           | (12) 循環唧筒               |
| (5) 焦煤爐煤氣分離器(12 atm.)             | (13) 氮素壓縮機              |
| (6) $\text{CH}_4 + \text{CO}$ 導出管 | (14) 氮分離器(100~200 atm.) |
| (7) 10 atm. 壓縮機                   | (15) 氮之取出口              |
| (8) 熱交換器                          |                         |

6. 美國法及 N. E. C. 法 美國法最初為 General Chemical Co. 法，經瓊恩 (de Jahn) 之改變，而為變相之哈柏波士法。初時使用 100 atm. 之壓力，及如  $\text{Fe} + \text{NaNH}_2$  之觸媒；後者因對於水極為靈敏，故會使用蘇打石灰等將混合氣體乾燥，卒因各種困難，不見成功。其後所用方法，逐漸與哈柏波士法接近，壓力及觸媒，似乎與昔迥異。旋有別

派發生，以 Jones 爲主腦，創設 Nitrogen Engineering Corporation，使用 300 atm. 之壓力，獲得類似哈柏波士法之實施權，於各地建設工廠。此卽一般稱爲 N. E. C. 法者也。

此外有美國國立氮素研究所設計之方法，但除使用電解氫，300 atm.，450~500°C. 外，不見有若何特徵。

7. 其他方法 氮之合成，現行之主要方法，既如上述；此外尙有 2~3 方法，曾見發表者，惟未聞其已否實施耳。其中有 Dupare 及 Urfer 法者，其觸媒係由 Co, Li, Mg, Al 等而成，具極大之活性，在 10~13 atm. 及 360~380°C. 之下，實驗而見成功。此事曾一時傳說，其後之經過，則無所聞。

由全體推察之，氮之合成工業，今後將如何進展，誠極有趣之問題。但此事非將本工業由一切角度觀察之不可。簡單如本稿，自不能詳論。總之，考其與他種工業之關係，則原料氣體以煤爲基礎，而較優良觸媒之發見，較低溫低壓之使用，均爲或然的趨向也。

以上關於氮之合成之事項，就算完結。現今此種工業與硫酸銨有不可分離之關係。硫酸銨之製造，因限於篇幅，且有專述人造肥料之別稿，茲省略之。次篇逕就氮之氧化以製造硝酸之方法，特加論述。



## 第二篇 氮氧化法

### 第一章 歷史的敘述

氮化氮以製硝酸或硝酸鹽之企圖，係以 1800 年 Fourcroy 氏所行之實驗為嚆矢。氏當日混加過量空氣於氮氣中，而令其自赤熱管內通過，結果於出去氣體中，發見有硝酸之存在。但氮為氧化劑所作用，而生成亞硝酸及氧化氮等之事實，業既為前人所知悉，而自 Fourcroy 實驗發表之後，在實用上仍未見有若何之進展。唯法人 Kuhlmann 氏 (1838 年) 擬將當時盛行研究之觸媒，應用於工業方面，因通氮與空氣的混合氣體於加熱白金海棉之上，試製硝酸，是為工業史上特筆可紀之事件。

其後德人俄斯特發爾特 (Ostwald) 氏 鑒於國防軍事上之需要，乃與其助手 Brauer 氏協同從事於氮之接觸氧化法的研究，而此法至今仍有稱之為俄斯特發爾特法者，即以此故。兩氏之研究，至 1908 年遂成為工業化，而設立試驗工廠於 Westphalia 附近之 Gerthe 地方。考 Ostwald 最初所用之觸媒，係捲成蝸狀之白金箔，至 1909 年 Kaiser 姑改用白金網為觸媒，此法迄於今日，並無根本之變更。

據 1902 年英國專利權 698 號所載，則 Ostwald 法於白金觸媒存在下，氮被過量空氣所氧化，而變為硝酸及高級氧化氮時，同時因發生第二次反應，結果將生成一部之遊離氮氣及水分云。若將白金的一部或全部，被覆於海棉之上，抑或將其製成白金黑而利用之，同時並混加

10 倍或較 10 倍更多之空氣於氮中，而增加其流通速度時，則主要生成物當為硝酸。在使用細片白金為觸媒時，則將促進第二次反應，而生成多量之氮氣。對於 2 cm. 闊之白金，混合氣體之流速，須為每秒 1~3 m. 云。又據同年 8300 號專利權所載，則白金溫度，以由暗赤色至鮮紅色間為適當，至低限度亦宜在 300°C. 以上，其與氣體接觸的時間，並不可超過 1/100 秒以上云。

用作觸媒之物質，除白金外，如鈦、鈹、鎳、鉻、氧化錳、氧化鉛、氧化鉻、氧化鎳、氧化銅、氧化銀、氧化鈷等，夙經研究，並既列載於 Ostwald 專利權中，至其供作實用者，則以 B. A. S. F. 在德國提出之專利權(D. R. P.) 283824 號為之始。即鐵族元素氧化物之附加鉍者，其接觸作用頗大，在溫度 700°C. 時，能確實維持 90% 以上之收率云。此項觸媒，其後被 Oppau 工廠所採用，詳情俟後再述。至關於其他觸媒之記載，不啻汗牛充棟，於此恕不具錄。

俄斯特發爾特觸媒對於溫度之維持，甚為困難，且就同一硝酸產量計算，每需要較多分量之白金，自 Kaiser 氏改用白金網為觸媒後，其能率既大有增進，邇來其網孔愈密，每平方 cm. 上之網孔，以 3600 個為普通。白金網全體之直徑，亦漸次擴大，迄今始以 1 m. 為標準矣。

利用空氣為氧化劑時，則最初生成之 NO 於氣體溫度降低後，再次氧化為 NO<sub>2</sub>，當其在吸收塔中，被水吸收成硝酸時，濃度以在 40% 前後為普通。如欲將此稀薄酸液，濃縮為相當濃厚之硝酸，則需要鉅大之設備經費，對於製造硝酸成本上，頗有不利之影響。故近此十年以來，關於氮氧化法之研究，羣皆以節省後段工作（即吸收及濃縮）之費用

爲對象者，蓋以此耳。吸收器以前多用陶器構造，陶器爲熱之不良導體，對於  $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$  反應之需要特別冷卻者，頗不相宜。其後因耐酸不銹鋼 (stainless steel) 之出現，對於吸收器之破損漏洩等困難問題，均得而次第解決，同時因該項鋼材之價值甚昂，故不得不將吸收器的容量，縮小至最低限度焉。

現今關於吸收器縮小的考案，有依兩個不同的方向而邁進之趨勢。其一係於加壓下施行吸收工作，此際因  $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$  一式所示之反應速度，係與「 $\text{NO}$  分壓的平方與氧氣分壓之相乘積」爲比例而增加，故結果可直接造成 60% 左右之濃硝酸。同屬加壓方法之中，亦有數種不同的考案，就中如 Dupont 及 Pauling 二法，係使全部工程，即由氧化以至吸收，均於加壓下施行工作。唯最近發表之 Fauser 法，則僅對後段之吸收工程，加以壓力，至首段之氧化操作，則仍舊在常壓下施行者也。

其餘縮小吸收器的方案，係用純氧代替空氣，以氧化氨氣。此際因可使用  $\text{NH}_3$  含量較高之混合氣體，故氧化生成物，與前述加壓方法所得者有同一的效果，可資以爲縮小吸收器容量之一助。但氨與氧氣二者之混合氣體，爲一可燃性物質，其由非接觸的燃燒作用所生成者，以遊離氮氣及水分爲主，而氨之成分，殆完全歸於損失焉。縱令此際以非常迅速的速度（比較自己燃燒火焰進行之速度爲更大），送混合氣體於觸媒時，則生成之火焰，雖無後退之虞，但因反應熱度甚高之故，將使白金網於短促時間內，陷於熔融狀態中。故欲維持觸媒作用，須設法減少反應熱，抑或將其迅速除去乃爲功。在使用空氣時，因其中所含之氮氣，兼負有冷卻劑的使命，故接觸氧化作用，可以無間斷的進行。依上所述，可

見利用純粹氧氣之氧化法，不論在製造器抑或在工作方面着想，均比普通方法為繁難。關於此事之補救，亦有種種不同的方法，茲略述之如次：

第一法係將氨氣分次加進，以避免爆發作用之出現。即為首一次，先混加 10% 前後之氨於氧氣中，待其通過觸媒後，乃迅速將之冷卻，嗣更加入 10% 左右之  $\text{NH}_3$ ，使再次通過觸媒，如是者三回，可望達到相當之收成。此法在日本境內有日本窒素肥料株式會社提出之考案，與此類似者，則有 Liljenroth 的專利權（日本專利 74359, 73486 號）。關於此法之得失，俟後再述。

第二法係以容易凝縮及於反應無礙之水蒸氣一類的氣體，稀釋純氧及氨的混合氣體，俾緩和其發熱作用。此際水蒸氣之效用，殆與空氣中之氮氣相同。最近實行之 Hoko 法，即屬於此類，其詳當俟諸下文。

第三法係加強氣體的流速，同時並將氧化室四壁之溫度減低，以除去其反應生成熱，如 Cederberg 法即屬於此種，但仍未見諸於實用。

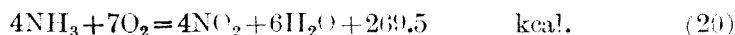
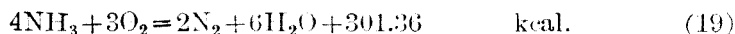
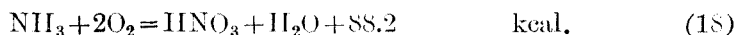
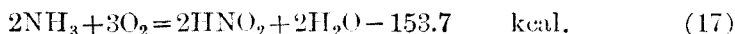
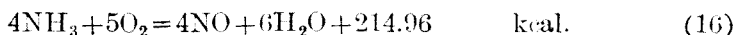
由上述可見現今氨之氧化法，對於為首一段之氧化工程，並無重大之發展，惟關於後段之氧化及吸收諸工作，則努力改善，務期充分適合於現代經濟的條件焉。

以氧氣代替空氣之方法，在合成氨工廠之採用電解氫為原料時，因副生多量之氧氣，故頗有經營之價值。此外如採用空氣液化法，以分離氮氣時，亦可得氧氣含量頗高之廢氣，故在此方面，亦大有發展的希望。

又有將氧化氨所得之氣體，不立即以水吸收成稀薄硝酸，而先將其液化成液體過氧化氮，然後在耐壓罐中，於水及氧氣的存在下，使之行氧化作用，俾直接生成濃厚之純硝酸者。關於此點亦俟後節再述。

## 第二章 基礎理論

1. 反應式 氨與氧氣間之反應，大致可想像為如次之各種：

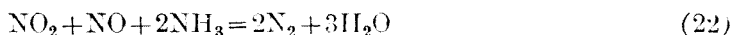


上記各種反應之中，究應以何者為實際作業上的變化，則殊難加以斷定。因此際所起之接觸作用，其速度甚大，大部分之反應，僅於 1/1000 秒的短時間內完結，而且同時發生各種附帶反應，或聯續反應，其情況非常複雜。又通過觸媒以後之反應生成物，將仍有繼續發生變化的可能性，故欲確實的斷定何者為實際上所起之化學反應，實為一不可能之事。但吾人於通過觸媒層瞬間的反應氣體中，常可發見氮氣、氧氣、一氧化氮(NO)、氨及水汽等之存在，由斯以觀，則前記五式中，當以(16)、(19)兩式所表出之反應為最重要。有時於上舉成分之外，又混有  $\text{N}_2\text{O}$  及氫氣等之痕跡，是則實際上所起之反應，實比吾人所想像者為更複雜也明矣。

若將離開觸媒層及溫度降至水汽開始凝縮時的試料，加以分析時，則見其含有亞硝酸，硝酸及二氧化氮等成分，凡此皆為二次反應所生成之物質，而非在觸媒層上所發生之變化，故前舉 (17)、(18)、(20) 各式，均宜視作二次的反應式。

依上述可見 NO 之生成，實是 (16) 式所表示之化學反應的結果，但實際上於未至 NO 之前，有無先行反應，及有無中間化合物，則頗為學者間爭論之點。就中如 Andrussov 氏 (Z. Angew. Chem. 1927, p. 166) 則主張 nitroxyl (HNO) 中間物之存在，但卒無法以提取其遊離狀態 (free state) 之物質，是亦不過想當然而已耳。此外關於 NO 生成之機構，尚有 Schwab 氏 (Naturwiss., Bd. 7, 1928, p. 314) 的詳細研究，因過於繁冗，恕不具舉。總之由  $\text{NH}_3$  至 NO 之中間反應，不論其為如何，但 NO 生成之反應，可以 (16) 式代表之，則固毫無可疑的餘地矣。

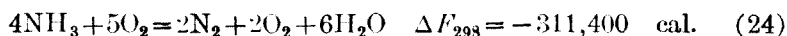
其次關於氮氣生成的原因，亦甚複雜，頗難以一語斷定。依 Ostwald 氏等研究，則 (19) 式為此際的主要化學反應，但因觸媒面上之反應，常起於瞬間之內，實無法抽取其真正代表的試料，以資證實。然無論如何，氮氣之生成，為工業上氮氣損失的主要原因，則已為各方面所確認。其實在氨之氧化當中，所以有氮氣之生成者，大致不出乎下記兩種原因。其一氨氣與氧氣間之自由燃燒作用，即前記 (19) 式所表示之化學反應的結果。其二則一度生成之 NO，在觸媒面上復起如次式之分解作用，或  $\text{NO}_2$ 、NO 等與未經氧化之  $\text{NH}_3$  間的相互作用：



因而生成若干之氮氣者，亦自有其相當的可能性也。

**2. 平衡** 以下試自化學平衡的立場，以檢討氨之氧化反應。假定原系係向安定之系推移時，則後者當為遊離氮、氧與水所構成，至氧化

氮及水所組成之系，實居於不安定的平衡狀態之下，此蓋可以遊離能 (free energy) 的計算證明之。如以 Lewis 氏的計算為基準時，則



試自 (23) 式求出其平衡恆數，然後由此以研究接觸氧化，究能達到若何程度的氧化率，結果乃如次表之所示：

第 10 表

溫度 °C.	300°	500°	700°	900°	1,200°	1,500°
log $K_p$	-94.2	-73.5	-61.0	-52.6	-27.3	-20.6

$$K_p = \frac{[\text{NH}_3]^4 [\text{O}_2]^5}{[\text{NO}]^4 [\text{H}_2\text{O}]^6}$$

果能設法使勿發生如上記 (24) 式所示之反應時，則雖在 1,500°C. 之高温，混合氣體中之  $\text{NH}_3$ ，亦將全部變成爲 NO 而後已。

但以上爲化學平衡的問題，僅不過表示其有此種可能性而已耳。欲完全制止 (24) 式之出現，而單令其依 (23) 式以進行，在事實上無論採用如何之觸媒，亦爲一不可能之事。但以吾人今日既知之優良觸媒，如白金網及含有少許鉍質之氧化鐵，其效率之高，殆既可與理論數相接近。唯使系與觸媒作長時間之接觸，並非一有利之事，因如是將有惹起 (24) 式反應之可慮。故對於氣體的組成、溫度、接觸時間，均宜使與觸媒性質相適應。要之，本問題與前篇所述之氨的合成有別，平衡之點，可以置之度外，唯專就異相系反應速度論的立場以行研究可矣。茲依此方針，而逐一檢討如下：

3. 觸媒 關於觸媒，既如本篇第一章所述，現今一般認為最優良及採用最廣者，厥為白金一物。白金不但其品質優良，且能組織成極幼之細網，而又為熱之良導體，黑體係數亦甚小，故自工業的立場而觀，實居主要位置者也。氨之接觸氧化，與其合成時有別，因其反應速度非常鉅大，故須使混合氣體迅速通過觸媒，如是則網孔之宜極細及線徑之宜極小，均屬吾人意中之事。換言之，則觸媒面之對流係數務求其大，俾傳熱容易，而令觸媒面之溫度與氣體之溫度彼此得以互相接近焉。

依 King 氏 (Phil. Transact. Roy. Soc. Lond., (A), 373, 1914) 研究，則金屬細線的對流傳熱係數  $\alpha$ ，可以次式表示之：

$$\alpha = \frac{k}{\pi d} + \left( \frac{2kC_p u}{\pi v t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (25)$$

式中  $k$  為氣體傳熱度， $u$  為其流速， $C_p$  為恆壓比熱， $v$  為其比容， $d$  為金屬線的直徑。觀前式可知對於同一流速，線之直徑愈小，則其對流係數亦愈大。白金線直徑，能容易製作成 0.02 mm. 之纖小，即此一端，既足徵其具有充分的優越性矣。

使用純粹之白金線網為觸媒時，則在高溫度時，過於柔軟，操作上頗為不便，因有混加少量銻 (10% rhodium) 質於其中，以改善其性質者，如 Davis 氏之考案 (Amer. Pat. 1,706,055)，即其一例。惟此項觸媒，是否如原考案者之主張，能提高氧化效率至 2~4% 之多，尚屬疑問，但其比重較小，及能維持其相當強度於高溫度，固自有其不少的利點者也。

關於觸媒的毒害作用，頗有不少之研究。氧化鐵粉、塵埃、油類等對



於白金均屬不利。又  $C_2H_2, H_2S, PH_3$  等化合物，更爲有毒，就中尤以磷化氫一項，雖其分量僅  $1/50,000$ ，亦能影響於氧化作用，而令其減弱。如用  $CaCN_2$  爲氨氣發生原料時，則對於  $PH_3$  之除去，須特別加以留意焉。

白金之損失，大致歸因於其氧化物的蒸發或揮發作用，即於氧氣存在之下，白金能於  $800^\circ C$ . 附近開始蒸發，溫度更高，則其蒸發作用，亦愈趨激烈。此外氣體流通的速度，對於白金的消耗上，雖亦有相當的影響，但爲量均極微小。據 Landis 氏計算白金在一年間之損失，僅不過  $3\sim 5\%$  云。又通常使用 80 mesh 之白金網，於  $1000^\circ C$ . 附近，施行氧化操作，就每 ton 硝酸產量計算，損失白金分量約在  $0.5\sim 4.0$  g. 之間，平均則爲 1.5 g. 左右云。假定 1 gram 重之白金網，價值爲 15 元時，則製造 1 ton 硝酸之觸媒消耗費用，僅不過 20 元前後。迨使用既久，其消耗量亦漸減，在實際作業時，白金之損失，平均當在前記數值的  $1/10$  左右也。

賤金屬觸媒數雖不少，但在實際上有採用之價值者，厥惟氧化鐵中含有 5% 氧化鉍的混合物一種而已耳。依 B. A. S. F. 專利權所載，則除鐵鉍二者以外，亦可添加別種金屬於其中，但據內田氏研究，則鐵鉍以外之金屬，對於接觸氧化作用，有害或無害，二者必居其一，但從未見有能促進氧化效率者。鐵鉍二者之混合分量，對於接觸能力，頗有影響，如鉍之含量，超過前記數值時，其能力當漸趨減弱，至鉍 95 及鐵 5 時其效率最小，且遠不若單純的鉍氧化物之有效也。此際氧化鐵之對於氧化鉍，實具有毒素的作用。如斯一方對於他方，同時兼有促進劑與毒素

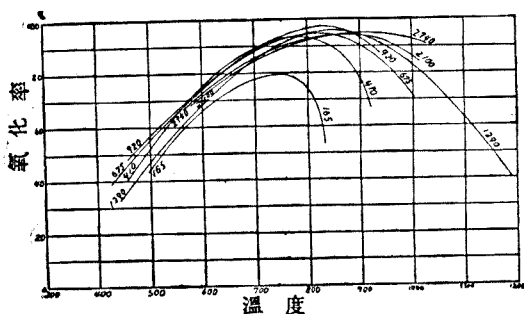
的兩作用者，此外尚數見不鮮，實為科學上頗有興味的現象。

賤金屬觸媒如於適當條件下工作時，其最高氧化率可達至 95% 左右，效率並不亞於白金觸媒。但實際上因種種關係，殊不易達到如斯高度的氧化率。第一因其傳熱度不及白金之良好，觸媒層面之溫度，不易使之平整，故反應氣體，須行充分之預熱，而且氣體流速，亦須受相當之限制。因縱令將混合氣體加熱，其溫度亦必比觸媒面為低，故偶遇觸媒面一部之溫度降下，不能行充分之接觸氧化時，則以後進入之混合氣體，因具有冷卻的作用，將使其溫度愈趨低降，且此種冷卻作用，係與氣體流速為比例而增加。此際若將氣流速度酌予減少時，則因他部分的熱漸次波及之故，觸媒作用當隨之而復原，由是而流速愈大，則其接觸作用，亦愈趨於旺盛焉。由斯可見氮之接觸氧化，常得保持其微妙不易的狀態，即在採用金屬網為觸媒時，亦每因上述部分的冷卻作用之故，致發生不少之斑點焉。

**4. 反應溫度及流速對於氧化率的影響** 關於氮之接觸氧化的最適溫度，頗有不少的見解，即由 500°C. 以至 1000°C. 中間之溫度，均有人主張採用之。究厥原因，實緣各人所採條件，彼此互異，而反應觸媒面真正溫度測定之困難，未始非其主要原因也。

在觸媒前方之混合氣體，雖含有如  $\text{NH}_3$  一類之複雜分子，但大體上對於觸媒之輻射為透明的，故其溫度當不因輻射作用而上升，即其溫度仍甚為低下也。例如依氣體流入方向，而令熱電偶接觸於觸媒面時，則當為流入之低溫氣體所冷卻。故熱電對先端的熱傳導，若不甚巨大時，則測得之溫度，往往比較實際溫度低減至 200~300°C. 之多。為避免此

種弊端起見，熱電偶自以由生成氣體之一方插進為良，但此際反應室四周，其溫度亦遠不若氣體之高，故真正溫度，仍難以確實測得，而尤以熱電偶收藏於保護管中



第 28 圖 溫度對於氧化率的影響

(曲線旁數字係用 cm./min. 所表示之流速)

時為最不可靠。內田氏使用直徑 0.3 mm. 之 Pt-PtRh 熱電偶，其先端露出，直接使與白金網相接觸，以便測定其溫度。第 28 圖曲線，即表示溫度及流速對於氧化率的影響。此際採用之觸媒，係由 80 mesh 之白金網二枚，互相重疊而成者，網之直徑為 1 cm.。各曲線上之數字，表示氣體之流通速度，即在每分鐘內通過 1 cm.<sup>2</sup> 觸媒層之混合氣體之容積（換算為標準狀態時之 cm.<sup>3</sup>）。觀此可知含 9% NH<sub>3</sub> 之混合氣體，其氧化率隨溫度而直線的上昇，直至 850°C. 附近為止。逾此而上，則其最高氧化率（96~97%）反有漸次低降之趨勢。氧化率與流速關係頗大，如流速充分，則雖在 1000°C. 之高温，亦能維持其相當的氧化效率也。

以上為採用 0.3 mm. 露出熱電偶時所得的結果，但比較實際的真正溫度，當仍嫌其過低。如欲測得與真正溫度相接近之溫度，舍利用光學高溫計外不為功。此際以採用纖維消滅式高溫計為最便，但須預先知曉被測定物的黑體係數（與高溫計 0.65μ 濾光板之波長相當）。關於此種網狀被測物，且其表面之為活性化的灰色者，測定值尚屬闕如。內

田氏計算 80 mesh 網之有效發光面，且以  $0.65\mu$  之黑體係數為 0.40 時，則得次式：

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T'} = \frac{-0.6778}{7.588} \quad (26)$$

但此式係加算 2 mm. 厚觀察窗玻璃板之吸收而成者。就中  $T'$  為觀測所得之溫度， $T$  為真正的溫度，均係以絕對溫度表示者，茲特列表如次：

第 11 表

觀測溫度 °C.	實際溫度 °C.	補正 °C.
485	527	42
574	627	53
661	727	66
748	827	79
834	927	93
917	1,027	110
1,001	1,127	126
1,083	1,227	144
1,165	1,327	162
1,245	1,427	182
1,323	1,527	204

由此可見前記第 28 圖之溫度，大致仍比實際低約  $170^{\circ}\text{C}$ 。若并此加算時，則最高氧化率之溫度，當為  $1,200^{\circ}\text{C}$ 。但如流速採擇適當時，則以較此更高之溫度，亦可獲得充分高度的氧化率。依內田氏測定，則最高溫度係為  $1,440^{\circ}\text{C}$ ，在此高溫之下，氧化率猶有 80% 之高云。

在賤金屬觸媒時，因其  $0.65\mu$  之黑體係數為 0.9，故觀測所得之

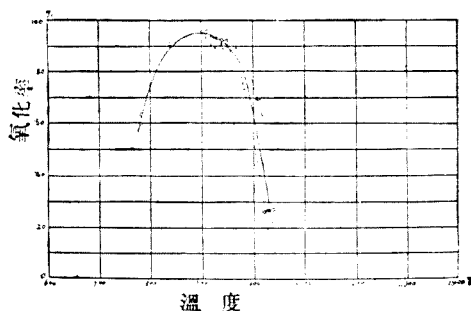
溫度，比較白金時為接近於實際的真正溫度，其情況觀第 12 表自明。

第 12 表

觀測溫度 °C.	實際溫度 °C.	補正 °C.
592	600	8
690	700	10
788	800	12
886	900	14
983	1,000	17
1,080	1,100	20
1,177	1,200	23

第 29 圖表出之曲線，係就賤金屬觸媒測定的結果。氧化最適之溫度，在此際為 900°C.，其範圍比之白金觸媒為較窄。一般新鮮製成之賤金屬觸媒，即在低溫，亦具有充分的氧化能力，迨使用日久，即漸次減損其在低溫時之能率，但若溫度升高，則仍能發揮其固有之能力焉。

至流速對於氧化率的影響，亦可自前記二圖表出之曲線上認證之。就 cm./min. 一值比較，兩者雖無顯著差異，但因通常使用之賤金屬觸媒，其層數比諸白金網為特厚，故混合氣體與其接觸之時間，則不免有久暫之不同，即



第 29 圖 溫度對於氧化率的影響

(賤金屬觸媒第 16 號)

□ = 450cm./min., ○ = 680cm./min., × = 1200cm./min.

與前者接觸之時間，普通約為後者的 30 倍。又在單位時間內衝突於觸媒面之氮的分子，其中變化為 NO 者，在使用 1020°C. 附近之白金為觸媒時，約有  $\frac{1}{3} \sim \frac{1}{4}$  之多，但在賤金屬觸媒 (900°C.) 時，則不過  $\frac{1}{5000}$  而已耳。後者與前者比較，在能力上雖相差甚遠，但彼此兩者的氧化率，則並無大異。此為一值得研究之現象，據內田氏解釋，則謂兩種觸媒，對於由生成之 NO，再次分解為氮、氧二氣之能力，彼此大致為同一比例云。

流速非常遲緩時，則在高溫度之氧化率當亟形低下，此事徵之第 28 圖的曲線，既甚明顯。揆厥原因，蓋由於觸媒前方發生之自己燃燒（非接觸的）現象所使然。內田氏嘗因此而實測氮與氧氣的火焰傳播範圍，得知其最低限度 (lower limit) 為 13.8%，由此計算火焰之向上傳播溫度，理論上應為 1,330°C.，但實際則較此為低。故將含有 9% NH<sub>3</sub> 之空氣，預熱至 450°C. 時，即知其既入於燃燒範圍內矣。大凡在 1000°C. 以上之高溫度施行接觸氧化之觸媒面，各部分均具有發火的可能性，於此而送入 450°C. 之混合氣體時，則火焰將以某種速度而傳播。如斯因自己燃燒的作用，結果將至全部分解為氮氣與水分，而氮之損失暨氧化率之極端低下，均屬意中之事。內田氏使用含氧較多（比用空氣時）之混合氣體，先於高溫度下，施行良好的接觸氧化，旋將其流速減少，則見有火焰出現於低溫導管中，由此足證上述理由之正確矣。此際火焰速度，雖因溫度及氣體組成而歧異，但大致當在數十 cm. 至數十 m. 的範圍內，唯氣流速率（每秒 400 m.）較此為大，故火焰並不後退，因而得行充分的接觸氧化，徵諸在溫度 1,440°C. 附近，其氧化率仍有 85% 之高

者，足見一斑矣。

**5. 混合氣體組成對於氧化率的影響** 混合氣體的成分，對於氧化率的影響頗大。混合氣體的組成，可以氨氣之濃度或分壓除氧氣之濃度或分壓，即 $(O_2)/(NH_3)$ 一值表示之。此值小於2時，氧化率當急激降下，在1之附近時，氧化率約為40%，至0.3時，其氧化率在事實上既近於零。氧化率以 $(O_2)/(NH_3)$ 之值在2.2~2.3時為最高，逾此限度以上，其氧化率亦取漸次降低之勢，在此範圍之內，與反應無關之其他氣體的濃度，亦有相當的影響。混加9%  $NH_3$  於純氧中，即 $(O_2)/(NH_3) = 10$ 時，氧化率約60%，如加20%  $NH_3$ ，即 $(O_2)/(NH_3) = 4$ 時，則約75%，如加14%  $NH_3$ 時，則約65%。但不論使用純氧或空氣，其氧化率之最高值，常在於 $(O_2)/(NH_3) \div 2.2$ 之附近。利用純氧以氧化氨時， $NH_3$ 的濃度，雖可增至31~32%左右，但若撇開此點，則氧化率實為不利。故如前述Liljenroth氏分次加入 $NH_3$ 之方法，在氧化率上實難望其有良好之成績。

上記事實，對於白金觸媒及賤金屬觸媒，均屬同樣，此蓋與氧化觸媒之接觸機構，有相當密切的關係者也。關於此點，因篇幅所限，恕未一一具述，閱者可參考日本臨時窒素研究所報告第3輯第1號（內田及佐佐木一雄共著），便得其詳。

**6. 壓力對於氧化率的影響** 最近因加壓氧化法在工業上之實施，壓力對於氧化率的影響，遂成為重要之事項。就前記(16)式而觀，右方反應生成物之容積，比較左方的原有氣體為略大，故此際壓力之影響，與氨之合成時相同，即其增大不啻為氧化率減少之表示，再證以實際上

的工作，亦復有同一的結論。此事於平衡外，當另有別種原因之存在，因  $\log K_p$  一值甚少因些微壓力之變化而受影響之故也。

無論如何，減壓可以增加氧化率，既由內田氏以實驗證明，又加壓有減低氧化率之作用，亦經佐佐木氏研究清楚（東京工業試驗所報告第 27 輯第 3 號）。證最近 Fausser 氏之廢止高壓氧化法，及氮氣工業研究家 Waeser 之報告（2 atm. 時為 94.9%，1 atm. 時為 96.1%，0.5 atm. 時為 97%），可見一斑。但減壓對於氧化率之促進，亦自有其一定的限度，即當壓力減至 50 mm. 水銀柱時，氧化率乃突然減退，氧化作用，殆無發生之可能性云。

### 7. NO 之氧化及 NO<sub>2</sub> 之為水所吸收



上記可逆反應的平衡常數，經 Eodenstein 及其他多數學者之研究，得知其應取如次式所示之值：

$$\log K_p = -\frac{5749}{T} + 1.70 \log T - 0.00050T + 2.839 \quad (28)$$

由此計算，常溫時的反應熱  $\Delta H_{293} = -27,000$  kcal., 1 kg.-mol 之 NO 變為 NO<sub>2</sub> 時，約發生 13,500 kcal. 之熱量。

又 (27) 式之反應速度，經諸大家研究的結果，應為：

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2] \quad (29)$$

式中  $k$  為反應速度恆數，因溫度高下而異其值，茲錄出數例如次：



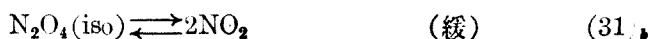
第 13 表

溫度 °C.	0	30	60	90
$k \times 10^{-6}$	2.10	1.69	1.34	1.08

觀上表則反應溫度愈低，其速度即隨之而愈大。據 Briner 等研究 (J. Chim. Phys., **28**, 87, 1922)，則此種傾向一直繼續至液態空氣的沸點 ( $-193^{\circ}\text{C}$ .) 為止，此與普通化學反應速度因溫度下降而遲緩者，大異其旨趣。依 Skralal 氏解釋 (Z. Elektrochem., **21**, 461, 1915)，則謂氧化氮類，因具有各種中間氧化物，其中稍為安定者，即為反應速度最小之物質。假定由 NO 至  $\text{NO}_2$  之間有



或



之變化時，則可說明負速度的係數。

(31)式中之  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{iso})$ ，誠如 G. N. Lewis 所云，係為具有過氧化物的性質者。在此等反應中，吾人所測定之速度，為  $(30)_b$  及  $(31)_b$ ，至  $(30)_a$  及  $(31)_a$  二式之反應，則因常在於平衡狀態之故，溫度之上昇，有使  $(30)_a$  及  $(31)_a$  之反應，向左邊進行之趨勢，即此際之反應，實為一負溫度係數之反應也。再加之以次記一式所示之反應：

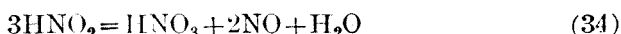


則其影響，當更為顯著。但關於此類中間氧化物之存在，迄今尚無充分

的實驗可資證明，為可惜耳。

唯此反應速度對於氧化生成物被水吸收時之作用，則關係頗大。有時為促進氧化作用起見，至不惜使用起寒劑以行冷卻的操作，如 Siebert 及 Toniolo 等考案之方法，即循此原則以實行者也。

氧化生成之  $\text{NO}_2$ ，卒被水所吸收，而成為硝酸溶液，在通常條件下之作業，其反應當依次二式所示之階段以進行：



即  $\text{NO}_2$  遇水先變為硝酸與亞硝酸，後者甚不穩定，隨即起分解作用，而生成硝酸及  $\text{NO}$ 。最後生成之  $\text{NO}$ ，若非再有氧氣，將其氧化成  $\text{NO}_2$ ，即無法以行完全之吸收。由此可見吸收時之反應，頗形複雜。又有謂第二段反應，如無氧氣存在時，則亞硝酸之分解作用，甚為遲緩云 (Ray, Dey & Gosch, J. Chem. Soc., **111**, 413, 1917; 又田丸氏, 日本化學會誌, **53**, 1178, 1932)。其實當吸收液濃度未高時，於過剩氧氣存在下，硝酸之生成作用，頗為迅速，但一旦酸液濃度達至 50~55% 之高時，則吸收作用，極形遲緩，而殊難進展矣。通常工業上氧化氨所得之氣體，當其中  $\text{NO}$  含量為 9~10% 及氧氣為 8% 時，則欲以吸收方法，直接製成比 53% 更濃厚之硝酸，實屬困難之事。蓋混加 9%  $\text{NH}_3$  於空氣中，而施行接觸氧化時，其結果乃生成上記含量之反應氣體，此際剩存氧氣之分量，僅足敷  $\text{NO}$  變為  $\text{HNO}_3$  之用，誠如是則氧氣之剩量不免太少。因  $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$  一式所表之反應速度，與  $[\text{NO}_2]^2[\text{O}_2]$  成比例，氧氣濃度之減少，對於反應速度，頗有影響，故若中途再加入氧氣於  $\text{NO}_2$  中，而

令其同一被水所處理時，則雖於常壓下施行工作，亦可直接製得 70% 硝酸云(D. R. P. 249328 (1911))。現今採用加壓式之工廠，其目的不外係使  $\text{NO}_2$  及  $\text{O}_2$  的壓力增高，以製造 65% 左右之濃酸(Pauling, Fauser, etc.)。內田氏混加 32%  $\text{NH}_3$  於純氧中，於常壓下施行氧化的結果，生成物乃為 60% 以上之硝酸云。

如欲製造濃度更高之硝酸，則宜於耐壓罐內，令液體  $\text{NO}_2$  (或各種高級氧化氮的混合液) 與水及氧氣在高壓下，互相作用，俾便一舉而生成 98% 以上之濃硝酸。如欲在常壓下獲得 80% 之硝酸，則須經過 4 日之久，始能將其全部之  $\text{NO}_2$ ，利用完盡。但在高壓下製成之 98% 硝酸，欲其完全不含  $\text{NO}_2$ ，亦屬困難之事。實則此際所得者，為溶有多量  $\text{NO}_2$  之硝酸，且常分為上下兩層而存在。Pascal 及其門下，嘗對硝酸之濃縮，加以研究，並測定  $\text{NO}_2$  在上下二層之溶解度如次表：

第 14 表  $\text{NO}_2$  在 100%  $\text{HNO}_3$  中之溶解度

下 層		上 層	
溫 度 °C.	% $\text{NO}_2$	溫 度 °C.	% $\text{HNO}_3$
-11°	48	-13.25°	2.75
- 0.8°	50	- 5.0°	4.20
+15°	55	+ 5.0°	5.20
+20°	55.7	+19.5°	7.15
+35°	62.5	+40°	10
+50°	70.	+55°	20

二層之臨界點為 56°C.，在此溫度以上，則能以任意的比例而混和。故依上法製成之濃硝酸，須設法將其中溶存之  $\text{NO}_2$  驅出，方便

---

使用。關於  $\text{NO}_2$  之驅逐，及其處理方法，頗費種種之考慮，欲知此項製酸法的詳細，可參照 Höchst 公司的考案(D. R. P. 296908 號)及 Förster 氏等之研究 (Z. Angew. Chem., 113 ~ 132, 1920)。

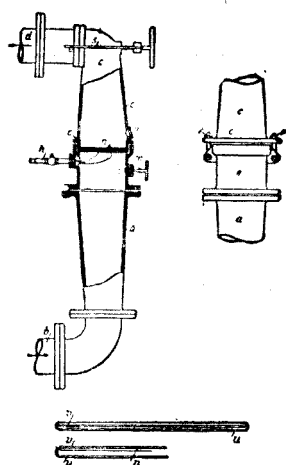
### 第三章 各論

1. 常壓法 (Frank-Caro 法及其他) 常壓法之創始者爲 Ostwald 氏,在大戰發生前後 既於歐陸數處地方,見諸實施,唯因當日遭遇種種意外的困難,就中尤以觸媒毒害一問題,無法解決,故卒未能獲得多大之進展。其後因氮合成法之成功,使用之原料,得以日即純良,於是遂有種種方案之發表焉。此法依觸媒網安設的位置,而有垂直網式 (Parsons, Manfred, etc.)及水平網式 (Frank-Caro, Höchst 等) 二者之不同。就中巴松斯 (Parsons) 式係使用圓筒狀的白金網,其利點在易於保持一定之溫度,此外則別無特異之處。茲將佛郎克卡羅 (Frank-Caro) 式氧化器,說明如下,餘概從略。

佛郎克卡羅巴馬 (Frank-Caro-Bamag) 式氧化器出現於歐戰開始前後,爲此類器中之首先見諸實用而收效者。在此法實行以前,雖有 Ostwald 式工廠,建設於 Zeche Lothringen 地方,但其規模極小,1913 年度之硝酸產量,僅不過 150 ton 而已耳。大戰勃發後,德國當局深慮軍需品供給之或有中斷,軍需局於 Rathenau 氏指揮之下首先注目於硝酸之合成。於時 Bamag 製作所,乃採用 Frank 及 Caro 二氏考案之方法,着手於氮氧化裝置之構造。截至 1915 年終,其既完成及建造中之工廠,合計有 30 所之多,綜其出產硝酸之能力,月約 100,000 ton 左右云。

本式之設備,經各方改良後,其容量既較前爲大,構造亦與往昔迥

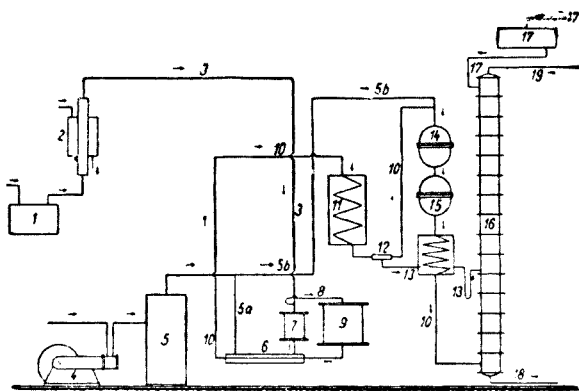
殊，但大致可以第 30 圖表出之。此係根據 Bamag 製作所在德國提出之考案而成者，圖中  $n$  為白金網，下方則表示其支持方法。 $u$  為附有曲線之環，俟圓板狀之白金網安入後，再於其上面加疊一環，並將曲線折合而固定之可也。通常金屬網最易由圍邊毀壞，故其支持方法，須認真注意，茲所述者，則並無此缺點。 $O$  為觀察窗， $S$  為  $C$  部之保持器， $h$  為氫氣導管，係開工時用以加熱觸媒網者。先用氫氣焰將白金網之一部加熱，氧化反應即行開始，而漸次波及於網之全面。混合氣體 ( $9 \sim 10\% \text{NH}_3$ ) 由下方進入，反應後之氣體，自上方引出。直徑 1 m. 之白金網，重量約 350 kg.，日可處理 750 kg. 之  $\text{NH}_3$ ，此際之氧化率約  $90 \sim 92\%$ 。普通每  $1 \text{ cm.}^2$  面積上之網孔約 3,000 個。利用電熱時，則網之溫度調整較易，故  $90\%$  之收率，並不難以獲得，但白金網須製作成四角狀。此法現既不復多用，而改用熱交換器，依廢熱之回收方法，令溫度常保持於定恆狀態。但在前記  $9 \sim 10\% \text{NH}_3$  之混合氣體，則反應最適溫度之維持，頗不容易，因之而收率亦略為低減。至混合氣體的製法，容後再述。



第 30 圖 佛郎克卡羅巴馬式氧化器  
(宜注意於  $a$  及  $c$  部之不甚尖削)

**2. 高壓法** 氮之氧化，原於加壓時為不利，惟  $\text{NO}_2$  之吸收作用，則以在加壓狀態下為較完全，其理由業見第二章 6 項所述。但實際上單獨

對氧化生成之氣體，加以壓縮，不免於器之構造上，發生種種困難的問題，因是遂有加壓氧化法之實施焉。現今於高壓狀態下施行氧化之方法，如 Du Pont, Pauling, I. G. 等均係利用壓縮機，加壓力於空氣，至氮一成分，則或由液體氮之蒸發，抑或於高壓下，令氨水揮發而製之。如直接將混合氣體加以壓縮時，則將生成固態之氨基甲酸銨 (ammonium carbamate)，致令壓縮機之效率，為之而亟減。



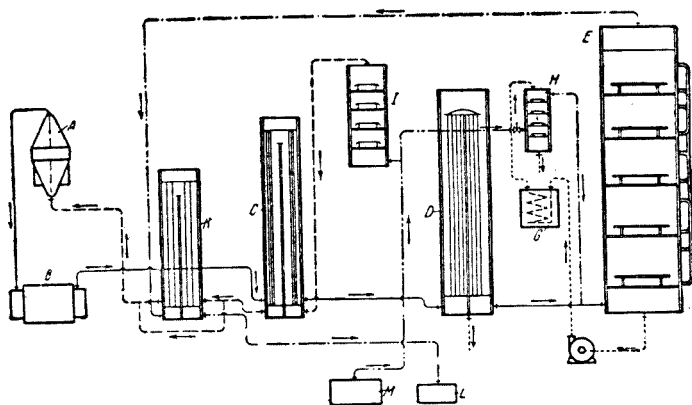
第 31 圖 杜 旁 式 高 壓 氧 化 器

(a) 杜旁 (Du Pont) 法 (Taylor, Chilton & Handforth) 第

31 圖表示 Du Pont 法製造硝酸的順序。圖中(1)為液態氮的容器，其一部被壓至蒸氣加熱器(2)，而變成氣體，旋經導管(3)而入於混合器(7)。一方空氣自壓縮機(4)加壓至 8 atm. 左右，經蓄壓器(5)及熱交換器(6)，而來至混合器(7)。在此與氮互相混和成為適當分量後，乃進入於氧化器(9)。反應後之氣體，先在熱交換器(6)，將空氣加熱後，乃由導管(10)引往氣體冷卻器(11)。此處凝縮之水液，

因含有多少之氧化氮，宜令其經由活門（12）及導管（13）而入於吸收塔（16）。由冷卻器出來之氣體，順次導經兩個氧化室（14,15），俾其中 NO 概行變成爲 NO<sub>2</sub>。於此再經一番冷卻作用（爲分離含有多量 NO<sub>2</sub> 之硝酸起見）後，乃自近底處引入於吸收塔（16）。塔頂不絕滴注清水（17），以吸收氣體中生成之 NO<sub>2</sub>。殘餘之廢氣（waste gas），則自導管（19）引往烟通放散之。本法使用之觸媒，爲含有 10% Rh 之四重白金網，反應溫度 900°C.，氧化率 93%，至生成硝酸之濃度，大約在 60~61% 左右云。

（b）庖林 (Pauling) 法 本法在歐洲方面既於德國 Breslau 附近之 Waldenburg 地方，見諸實施，其設備的配列，大致如第 32 圖所表示。系中需要之空氣，由壓縮機 M 以 3 atm. 之壓力，送入混合器 I。在此部分含得 10% NH<sub>3</sub> 後，乃經由熱交換器 C，而入於氧化器 A 中。



第 32 圖 庖林式高壓氧化系統圖



加減混合氣體通過 *K* 器之分量，可使觸媒之白金網，常保持於一定適當的溫度。其由氧化器 *A* 出來之氣體，宜使依次經過汽罐 *B*，熱交換器 *C*，俟其溫度降低後，乃入於氧化室 *D*。在此室凝縮之濃酸，宜送往後部之吸收塔 *E*，以便一同處理焉。氧化完畢之氣體，卒被導入於吸收塔 *E*，俾其中所有之  $\text{NO}_2$ ，得盡量為稀薄酸液所吸收。上記吸收塔及氧化室，均係用耐酸不銹鋼 (stainless steel) 構造，尤以採用 Krupp 公司出品之 V2A 鋼材者為最普通。塔之直徑 2.5 m.，高約 10 m.，內部區分為 6 段，並填充 Raschig 式輪狀物，以利吸收工作之進行。塔中製成之硝酸，含氧化氮過多，宜導經冷卻器 *G*，將溫度降低後，引入於漂白塔 *H*。在此被加壓空氣所作用，其中氧化氮即被逐出，而成為純粹之硝酸。逐出之氧化氮，可再送入吸收塔以處理之。最後由吸收塔出來之廢氣，仍有 2.5 atm. 左右之壓力，俟導經加熱器 *K*，將其溫度升高後，用以轉動輪機 (turbine) *L*，冀收回一部分之動力。

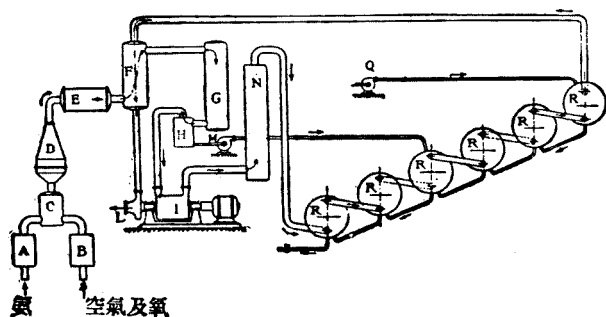
本法採用之白金網，其直徑 65 cm.，日產 100% 硝酸約 5 ton，網之溫度約  $900^\circ\text{C}$ ，最初加熱，有用電流者，亦有用氫氣焰者。上記容量之吸收塔，每個日可出產 100% 酸 40 ton (8 個白金網共用)，吸收能率達 99% 之高，製成品為 65% 之硝酸，全系統之氧化率平均為 90% 云。

(c) I. G. 法 據 Rötger 氏所說，則氨之高壓氧化法，除上記二種外，尚有 I. G. 在 Leuna 工廠內所行之方法，於 5 atm. 壓力下，氧化  $\text{NH}_3$ ，以製 45~50% 之硝酸及硝酸鈉。但因其方法至今尚未公開，故末由知其詳細焉 (Höncamp, Handbuch der Pflanzennahrung und

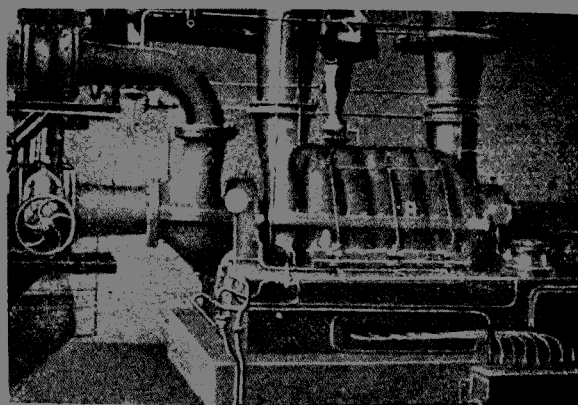
Duongerlehre II, 507, 1931)。

**3. 高壓吸收法** 此法之氧化操作，仍在常壓下施行，唯對於後段之吸收工程，則利用高壓狀態，以謀獲得濃度較高之硝酸，就中堪稱為代表者，厥為 Fauser 氏之方法。依第二章所述，可知氧化能率，常隨壓力之增大而低減，故此段工程之宜於常壓，暨後段吸收作用之宜於高壓下分別施行，實屬必要之舉。但對於處理氧化後氣體之壓縮機，在材料製作及運轉上，均有不少之困難，直至最近，如 Avesta 及 V2A 等一類之耐蝕不銹鋼出現以後，前述各項難題，始得而次第解決，而加壓吸收方法遂亦隨之而有實現之可能性焉。Fauser 氏最初亦嘗於加壓下施行氧化的操作，但現在則既將其廢置不用矣。

第 33 圖表示 Fauser 式加壓吸收法製造硝酸裝置的系統。圖中 A 為  $\text{NH}_3$  濾過器，B 為空氣與氧氣混合物 ( $\text{air} + 4 \sim 5\% \text{O}_2$ ) 的濾過器。兩種氣體先在混合室 C 中充分混和 ( $10 \sim 12\% \text{NH}_3$ ) 後，乃進入於氧化器 D。此器直徑 1.5 m.，內有白金網 2 枚，其中一枚為 Pt-Rh 合金製。



第 33 圖 Fauser 式高壓吸收法系統圖



第 34 圖 氧化氣體壓縮用輪機式壓縮機

反應氣體出去時，溫度約  $900 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ ，順次經過廢熱汽罐 *E*，預熱器 *F*，冷卻器 *G*，使其溫度降低至  $30^{\circ}\text{C}$  左右。冷卻器 *G* 中凝成之酸液，匯集於 *H* 後，乃經由輪機式唧筒 (turbine pump) *M* 而入於吸收器的適當部分。*I* 為用耐酸不銹鋼製成之輪機式 6 段壓縮機 (turbo-compressor)，此機現由瑞士 Zurich 埠之 Escher Wyes 廠製造出售 (第 34 圖)。機之一端直結於輪機，高壓廢氣，在 *F* 過熱後，乃使於此機 *L* 處膨脹，以收回動力之一部。反應氣體在此加壓至 2 atm. 之壓力，乃入於氧化室 *N*，受冷卻及氧化兩作用後，卒被導往一列之吸收器 *R* 焉。

本法所用之吸收器，係 Faus r 氏所特別考案者，為耐酸不銹鋼製成之橫臥式圓筒形槽。其槽數因工廠產量而不同，通常在  $10 \sim 20$  個之間，各依階段狀而並列，外面不絕用水淋注，以防溫度之上升。吸收用之水液，由抽水機 *Q* 自最上一槽注進，順次流經下位之槽，以行吸收工作。各槽所盛酸液，約達  $\frac{1}{3}$  之高度，鋁製之氣體導管，全體浸在液中，上面

具備無數小孔。當管中氣體，以極高速度逸出於槽中時，乃構成飛沫狀態而四濺，故吸收作用，頗為迅速而完全。

剩餘之氣體，經由  $F$  過熱器後，乃入於動力收回用輪機  $L$  中，由此卒被排棄於空氣中焉。

此法 100% 硝酸之收率，大致為 90%，依氧化氣體之分析，在最適狀態下的氧化率，有時竟達至 95% 之鉅。此與高壓下 Fauser 氏自身的經驗相比較，則其成績非常之佳，因後者之氧化率，從未有能超過 90% 者。此點與前述佐佐木氏所得結果，適相符合。製得硝酸濃度約 65%，如欲得更濃厚之硝酸，則宜混加硫酸以蒸餾之，至此際生成之稀硫酸，則可於 Gaillard 塔中，施行濃縮焉。

4. 使用純氧法〔荷科(Hoko)法〕 以純粹氧氣氧化  $\text{NH}_3$  之考案，最先由 Hoko 氏提出，其製造裝置，現歸 Frank-Caro-Bamag 公司製作，既在德國 Piesterlitz 地方試驗成功，頗惹起各方之注意。但含  $\text{NH}_3$  在 30% 以上之氧氣，雖在常溫亦有因火氣而發生爆發之危險，故宜極力設法防止之。除限制白金網之溫度勿使超過  $1350^\circ\text{C}$ . 以上之高溫外，同時並應設法增加混合氣體的安全性，以免有爆發作用之發生。

荷科氏防止爆發之方法，係於觸媒網的下方，設置有孔假底 (false bottom)，此底之上有深約 10 cm. 之水層。氨與氧之混合氣體，自假底下方之微小孔隙，穿水層而上昇，中途經過一金屬網，將大部分水沫濾淨後，乃達於熱至適當溫度之白金網，以施行氧化作用。混加水汽之目的，第一在於白金網輻射熱之吸收，其程度因白金網之直徑，與其自水面距離二者之比值而變化，且與未達水面之前，途中為水汽及

氮所吸收之輻射量有關。今以後者之量為 20%，即透過而來之輻射為 80%，又水面之輻射吸收係數為 65%，網之直徑為其至水面距離的 3 倍，網之面積與水面積彼此相等，網之溫度全體為  $900^{\circ}\text{C}$ ，其輻射係數為 0.12 時，則  $1\text{ m}^2$  的表面上，水所吸收之熱量，大致應為：

$$Q = (4.96)(0.088)(0.52)(\overline{11.73^4} - \overline{3.73^4})\text{ kcal./m}^2\text{ h}$$

$$= 4,260\text{ kcal./m}^2\text{ h}$$

換算為水蒸氣分量時，則僅不過  $7.9\text{ kg./h}$  之少量而已耳。由斯以觀，則混合氣體中所含有之水汽，大部分當係與水温相當，而為混合氣體所夾來者。

以上計算，係以水温在表面為  $100^{\circ}\text{C}$  時而成者，但縱令水温較此更低，而  $Q$  之為量，當仍無多大之變化。

水層於上述作用之外，對於火焰傳播的阻止上，亦自有其相當的效果。

假定反應完畢之氣體，其溫度，係在  $1000^{\circ}\text{C}$  以下的範圍之內，以計算最初混合氣體含有水汽的分量時，則在  $100^{\circ}\text{C}$  時，每 4 mol 之  $\text{NH}_3$ ，應需 12 mol 之水汽，此際混合氣體之組成為：

水	蒸	氣	49.1%
氮		氣	16.4%
氧		氣	34.5%

水温於此約為  $80^{\circ}\text{C}$ 。至反應後生成氣體的組成，大致當如次表：

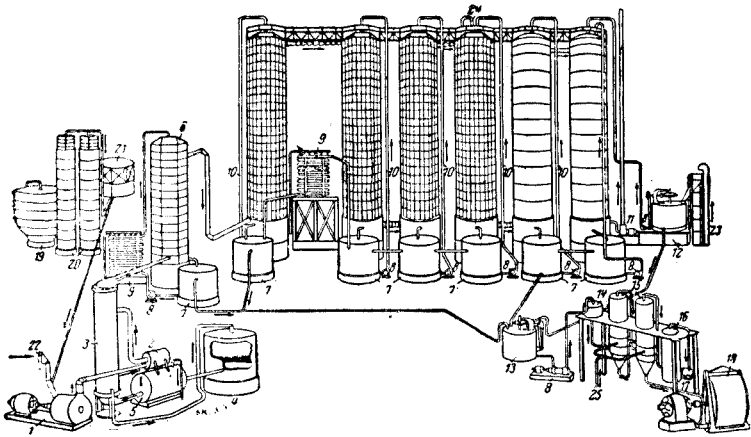
水	蒸	氣	70.8%
氧	化	氮	14.2%
氧		氣	14.2%
氮		氣	0.8%

故於  $100^{\circ}\text{C}$ . 溫度下, 每分鐘通過  $100\text{ cm.}^2$  觸媒面之混合氣體量為  $135\text{ l}$ . 時, 則每小時約需  $234\text{ kg.}$  之  $100^{\circ}\text{C}$ . 水蒸氣. 假定其中  $8\text{ kg.}$  係由網之輻射作用所補充時, 則其餘  $226\text{ kg.}$  之水汽, 即為自外應予供給之分量. 在設有利用餘熱的汽罐時, 則對於上記水汽之供給, 本無若何之困難, 但如欲將生成氣體中的水分, 完全加以凝縮, 及使氧化氮類毫無損失時, 則須設置容量甚大之凝縮器及需要多量之冷卻水乃為功. 否則因生成氣體中存在之多量水汽, 僅能製成  $41\%$  之硝酸, 且因凝縮復水之水蒸氣極為多量 (每小時約  $340\text{ kg.}$ ), 關於其潛熱之利用, 頗為困難. 又溶解於其中之氧化氮或硝酸, 其濃度雖不甚高 (Hoko 所得者為  $3\%$  左右之硝酸), 但其為量, 亦非鮮少. 關於此點之經濟的解決, 自工學的立場而觀, 實一最困難之問題也。

如斯將中途添加及反應生成之水蒸氣清除淨盡後, 乃使反應氣體進入於一系列數個之鉛製或耐酸不銹鋼製成之氧化室中, 俾其中含有之  $\text{NO}$ , 概變為  $\text{NO}_2$ , 嗣乃入於凝縮器中, 使  $\text{NO}_2$  化成液體, 剩餘之廢氣, 最後更通入吸收塔, 以便清除其中之酸分. 生成之液態  $\text{NO}_2$ , 若於高壓反應罐內, 在適當溫度下, 使與稀薄硝酸及氧氣相化合時, 可得  $98\%$  之濃硝酸 (參照第二節第 8 項末段所述). 酸中溶解之  $\text{NO}_2$  可吹入氧氣以漂白之. 此際發出之氣體, 宜送往吸收塔處理之, 以便收回其中之氧化氮. 本法使用之高壓反應罐, 宜用耐蝕鋼製造, 方可獲得純粹無鐵之硝酸。

本法之利點, 在於生成氣體中不凝縮成分之極少, 因此之故, 不論在凝縮或吸收方面, 其能率均極有可觀。

5. 賤金屬觸媒法 (I. G. 法) 截至現在, 其既發表或獲有專利權而堪充白金代用品之賤金屬, 雖有多種, 但施諸實用而奏效者, 則僅有德國 I. G. 轄下 Oppau 工廠所用之鐵與鈹的氧化物一種而已耳。此種觸媒, 其氧化率雖不及白金之高, 但能製作成大型之氧化爐以供用,



第 35 圖 氧化爐室 (Oppau 工廠) 系統圖

斯為其唯一利點。第 35 圖表示 Oppau 工廠採用賤金屬觸媒之硝酸製造的順序。圖中 (19) 為 25% 氨水的貯槽, 貯液由此抽送至蒸餾塔 (20), 發出之  $\text{NH}_3$  與水分離後, 導往氣槽 (21) 收容之。此項氣鼓, 係浮置於水槽之上, 惟表面接觸  $\text{NH}_3$  之部分, 則用礦油封閉, 以防  $\text{NH}_3$  之溶失。氣槽中之  $\text{NH}_3$  及外界之空氣 (27), 同被運氣機 (1) 吸引混和後, 依次經過預熱器 (2) 及熱交換器 (3), 而入於氧化爐 (4) 之上側。爐之直徑 3.5 m., 高 5.5 m., 外部鐵殼, 內面以耐火磚料為襯裏。外觀如第 36 圖所示。爐中腰安設有孔 (徑 15 mm.) 棚板, 其上面鋪置



第 36 圖 氧化爐室(Oppau 工廠)之一部

5 cm. 厚之觸媒(徑大 5~8 mm.)。開工初時先自下方通進熱氣於爐中，將其中觸媒加熱至適宜溫度，然後送入混合氣體，以施行氧化操作。反應後之高熱氣體，先經汽罐(5)及熱交換器(3)，將大部分熱量放散後，乃入於冷卻塔(6)。此外 NO 之氧化與 NO<sub>2</sub> 之吸收，大致均與前數節所述者和彷彿。最初數塔生成者為硝酸，最後 2 塔係用苛性鈉液為吸收劑，故所得者為亞硝酸鈉液，圖中(15)為此液之蒸發罐，(16)為凝縮器，(17)為真空罐，(18)為分離機。本法之觸媒溫度約在 800 C. 左右，氧化率大抵為 80%。此種設備，每日可處理 4 ton 之 NH<sub>3</sub>，約可製得(100%)硝酸 12 ton。當歐戰終期，Oppau 廠設置氧化爐 50 座，日中氧化之氨，其數量不下 100~200 ton 之多云。



## 第四章 經濟的觀點

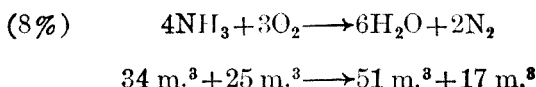
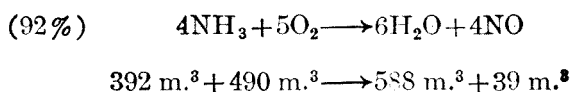
前章所述各項氧化法之中，以在加壓下施行吸收工作之 Fauser 法為最合理，其理由業於基礎理論項下，略為道及。至如 IIoko 法之採用純氧氣的考案，對於濃硝酸製造上，雖有不少之利便，但其全部經濟的得失，尚有待於實地上的證明，而未便輕易加以論斷者也。以下試就 Fauser 法所需要之動力，而考察其經濟的得失，俾為其作業成績判斷上的一助焉。

欲計算氧化氣體壓縮時所需之動力，須先明悉氣體在氧化前後所占之容積，茲將氣體容積計算方法，記述如次：

理論上製造一公噸 (1000 kg.) 之純硝酸 (100%  $\text{HNO}_3$ )，需用 270 kg. 的  $\text{NH}_3$ ，假定氧化吸收等總能率為 90% 時，則最初使用之  $\text{NH}_3$ ，其分量須有 300 kg.，乃足敷用。300 kg. 之  $\text{NH}_3$ ，在溫度  $20^\circ\text{C}$ . 及常壓 (1 atm.) 時所占之容積為  $425 \text{ m.}^3$ ，如是則混合氣體 (11%  $\text{NH}_3$ ) 在氧化前之容積應為：

成 分	vol. %	容積 (cub. m.)
$\text{NH}_3$	11	425
$\text{O}_2$	22	870
$\text{N}_2$	65	2,510
$\text{H}_2\text{O}$	2	75
	100.0	3,880 $\text{m.}^3$

今以  $\text{NH}_3$  之接觸氧化率為 92%，其餘 8%  $\text{NH}_3$ ，則分解為  $\text{N}_2$  及  $\text{H}_2\text{O}$  時，則依次式的計算：



而獲知反應後氣體之組成及容積當如下表：

成分	vol.%	容積(cub. m.)
$\text{H}_2\text{O}$	17.8	714
NO	9.8	392
$\text{O}_2$	9.4	380
$\text{N}_2$	63.0	2,527
	100.0	4,013 m. <sup>3</sup>

將生成之高熱氣體，冷卻至常溫(20°C.)時，其中凝縮之水蒸氣容積當為：

$$\frac{0.178 - 0.0323}{0.178} \times 714 = 580 \text{ m.}^3$$

同時  $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$  變化率，在此溫度下約 75%，故消費之氧氣容積：

$$\frac{0.75}{2} \times 392 = 147.5 \text{ m.}^3$$

又生成之  $\text{NO}_2$  約有 20% 重合為  $\text{N}_2\text{O}_4$ ，計算其容積應為：

$$\frac{0.2 \times 0.75}{2} \times 392 = 29.4 \text{ m.}^3$$

由以上計算，可知進入壓縮機之氣體的組成及容積，應如次表所示：

成 分	容積 (cu. m.)	vol. %
NO	93	3.0
NO <sub>2</sub>	239	7.6
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	29	0.9
O <sub>2</sub>	133	4.2
H <sub>2</sub> O	134	4
N <sub>2</sub>	2,527	80.3
	3,155 m. <sup>3</sup>	100.0

此種混合氣體的密度為 1.34 kg./m.<sup>3</sup>，其 1 kg.-mol 的容積則為 28.35 m.<sup>3</sup>，至比熱則大約為 0.258 kcal./kg.

由斯以談，則氣體在氧化後之壓縮，與在氧化前之壓縮，互相比較，其得失可以立見，因同係製造 1 公噸之硝酸，後者所壓縮之氣體，其容積比較前者約多 625 m.<sup>3</sup>，故在機械構造的許可範圍之內，當然以在氧化後施行壓縮為得策，自不待言。

以上對於氧化前後之氣體容積，業既計算清楚，以下試再就壓縮必要之動力，加以清算焉。假定混合氣體的常壓恆容二比熱的平均比值為 1.4，及壓縮機的能率為 70%，以計算氣體由 1 atm. 之初壓 (10,000 kg./m.<sup>2</sup>)，被壓縮至  $p$  atm. 時所要之動力  $I_1$ ：

$$I_1 = \frac{10,000 \times 3,155 \times 1.4}{0.7 \times 0.4} \left( p^{\frac{0.4}{1.4}} - 1 \right) \text{ kgm.}$$

由吸收塔出來之廢氣容積為 2,661 m.<sup>3</sup>，為收回一部分動力起見，將其加熱至 100°C.，其容積乃變為：

$$2,661 \times \left(1 + \frac{100}{298}\right) = 3,560 \text{ m.}^3$$

假定廢氣之壓力，減少至初壓的 85%，而且其所有之 energy，約可收回 75% 之多時，則此際收回之動力：

$$I_2 = \frac{0.75 \times 10,000 \times 3.560}{0.4} \left[1 - \frac{1}{0.85 p^{\frac{0.4}{1.4}}}\right] \text{ kgm.}$$

故實際上消費之動力，換算為 KWH，應為：

$$L = I_1 - I_2 = 467 \left[ p^{0.285} - 1.423 + \frac{0.442}{p^{0.285}} \right] \text{ KWH}$$

由此計算壓力每升高 0.5 atm.，約需要 45 KWH 之動力。又據 Fauser 氏之計算，每 ton 硝酸 (100% HNO<sub>3</sub>) 之製造，在各種不同壓力下行吸收工程時，所需之動力如次表：

第 15 表

壓力(atm. 絕對)	動力(KWH)	壓力(atm. 絕對)	動力(KWH)
2	74.4	3.5	141
2.5	100.0	4	166
3	126		

觀上表可知壓縮需要之動力，大體上係隨  $p$  之值而增大。但製造硝酸時，無論採用何種壓力，吾人應加考慮之條件，約有下記之三端：

- (i) 壓縮機的費用；
- (ii) 壓縮所要之動力費；
- (iii) NO<sub>2</sub> 吸收器及其吸收效率。

就中最要注意者為 (iii) 項所舉之吸收率，因含有不凝縮成分甚多之混

合氣體；其吸收效率未必與壓力之升高為正比例而增加故也。根據多數實驗的結果，得悉溫度相同時，壓力升高至 2 atm. 以上時，NO<sub>2</sub> 之吸收效果，殊不足觀。現查在加壓下施行吸收操作之工廠，其採用之壓力，雖頗紛歧，然大致均在 2~3 atm. 前後，至如 Maxted 氏 (E. P. 127845) 所主張之 10~30 atm.，則羣皆認其為過高矣。

茲先計算壓縮機之費用。假定其折舊率為  $m$ ，比例恆數為  $n$ ，每年硝酸製造量為  $Q$  時，則壓縮機之費用  $C_a$  當如次：

$$C_a = \frac{mn \left( p^{\frac{0.4}{1.4}} - 1 \right)}{Q} \quad (35)$$

又壓縮所要之動力費：

$$C_b = 467a \left( p^{0.285} - 1.423 + \frac{0.442}{p^{0.285}} \right) \quad (36)$$

(36)式之  $a$ ，係 1 KWH 之電費。此外尚有吸收費用一項，其計算頗為複雜。綜合各項條件，獲悉其常隨壓力之升高而增大，此際之指數約為  $\frac{1}{3}$ ，是蓋因壓力升高時，吸收器及抽酸機等項均需要較多之費用故也。今以折舊費為  $m$ ，比例恆數為  $B$ ，則人致上其吸收費  $C_c$  為：

$$C_c = \frac{mB}{Qp^{\frac{1}{3}}} \quad (37)$$

綜合上記三式，而得其全部費用  $C$  如次式：

$$C = 467a \left( p^{0.285} - 1.423 + \frac{0.442}{p^{0.285}} + \frac{mn(p^{0.285} - 1)}{Q} \right) + \frac{mB}{Qp^{1.5}} \quad (38)$$

(38)式中壓縮費用佔大部分，故在電力高價的地方，自以採用低壓為較經濟。在電力低廉的地方，作業之最經濟點，雖偏於高壓之一方，但仍有

其極小的值，此項極小值可自(38)式之微分求得之。

據內田氏調查硝酸製造費用的結果，在採用硝石分解方法及日產 0.5 公噸 100%  $\text{HNO}_3$  之舊式工廠，其每公噸硝酸(100%  $\text{HNO}_3$ ) 之製造費用  $C_1$ ，大致可依次式算出之：

$$C_1 = 1.5 N + 1.6 S - 1.85 K + 46.08 \text{ 元} \quad (39)$$

式中  $N$  爲硝石， $S$  爲硫酸 (65°Bé.)， $K$  爲酸性硫酸鈉 (nitre-cake) 各 1 公噸的市價。又普通氨氧化法的製酸費用  $C_2$ ，則如次式：

$$C_2 = 0.36 A + 80.9 \text{ 元} \quad (40)$$

在內田氏調查當時，日本國內之硝酸，大部分仍係由硝石分解法供給，至由氨製成者，僅有日本窒素肥料株式會社之少量出品，最初在市場發售而已。彼時氨之市價，尚在每公噸數百元之高值，但既料定硝石分解法不久當歸於自然之淘汰。時至今日，氨價既爲當時之半，則舊法之完全崩潰，自屬意中之事。如氨價繼續低跌至每公噸 160 元時，則 48°Bé. 硝酸 1 公噸，可以 138 元之賤價生產，即此一端，既足徵接觸反應工業之偉大性矣。

### 參 考 書

茲將關於氨之合成暨其氧化的文獻（以著書爲主）摘錄於次，藉便讀者之參考：

1. Ullmann: Enzyklopädie der chem. Technologie Bd. 1. Synthetisches Ammoniak; Bd. 9. Salpetersäure.
2. B. Waeser: Die Luftstickstoff-industrie, Otto Spamer/Leipzig, 1922.

3. F. A. Ernst: Fixation of Atmospheric Nitrogen, D. Van Nostrand Co, Inc., New York, 1928.

此書之卷末，載有極有價值的文獻集。

4. Lucien Maugé: Les Industrie de L'Azote, Librairie Polytechnique Ch. Béranger, Paris, 1929.
- 5 Paul Pascal: *Syntheses et Catalyses Industrielles*, J. Hermann, Paris, 1925.
6. Report on the Fixation and Utilization of Nitrogen, Government Printing Office, Washington, D. C., 1922.

至在雜誌上發表之論文，其數之多，不啻汗牛充棟，茲僅舉出一種如下。此即 Carl Bosch 氏於 1932 年 5 月 21 日在 Stockholm 領受 Nobel 賞金時之講演，內容雖非詳細，但對於氨之合成，其中頗多富有興味之敘述，足資吾人之參考。

7. Carl Bosch: Über die Entwicklung der chemischen Hochdrucktechnik bei dem Aufbau der neuen Ammoniakindustrie. Die Chem Fabrik, 127~142, 1933.

其次關於合成氨的生產費一項，因其情形複雜，故計算結果往往相差甚遠。且各技術家所作之計算書，每有偏於估算過小之嫌，殊難用為根據，故本文於此，未加若何論述。次舉一文，係為美國方面之計算，且各種估計，頗為審慎而切實，大足為有關方面之參考資料焉：

8. R. S. Tour: Synthetic Ammonia Costs in America, Trans Am. Inst. Chem. Eng., 20, 213-249, 1927.

# 人造肥料工業

## 第一章 緒言

肥料為供給植物營養之物料，植物由空氣及土壤中攝取而同化之，以資生長。凡野生植物所吸收養分因枯死而復還元於土壤中，故毋須施用肥料，仍能反復繁茂。然耕作物則反之，作物經收穫則土壤中之養分完全被奪而不復還元，故苟欲繼續耕作於斯土，非重新施用肥料不可。

植物體所構成之成分為水分、有機質物及無機質物三者，有機質物之主要者為碳、氧、氫及氮，又無機質物通常為磷、硫、氯、矽、鉀、鈉、鈣、鎂、鐵、錳、鋁（但除氯之外此等元素通常均以其氧化物稱之，例：無水磷酸  $P_2O_5$ ，氧化鉀  $K_2O$ ，氧化鈣  $CaO$  等）所成。是以此等元素對於植物之生長至為重要，而其中多數可由空氣及土壤中容易且豐富獲得，僅氮、磷酸及鉀（間或添加石灰）之三者，須造成肥料施於土壤而供給植物便可。故此三者稱為肥料之三要素。

如上所述須造成肥料施於土壤之要素為氮、磷酸及鉀之三者，因此，肥料因其成分之關係可區別為氮質、磷酸質及鉀質肥料之三種。而混合三者中之二以上所成肥料稱為配合肥料（或調合肥料，完全肥料）。又肥料因其給源之關係，可區別為有機質及無機質兩種。有機質肥料，更可區別為植物質及動物質兩種。油滓、米糠等屬於前者，而魚滓



屬於後者。無機質肥料又稱為礦物質肥料，硫銨、智利硝石、過磷酸石灰、硫酸鉀等屬之。

又肥料因其生產方法可區別為自給肥料及販賣肥料。自給肥料為農家自己所生產之肥料（或稱為手工肥），糞尿、堆肥、綠肥等屬之。販賣肥料為農家由市場所購入肥料，或稱為金肥，油滓、魚滓、硫銨、過磷酸石灰、硫酸鉀等屬之。而販賣肥料中如硫銨、智利硝石、過磷酸石灰、硫酸鉀等尤以在工廠經化學的方法加工製造者稱為人造肥料(artificial fertilizer)或化學肥料(chemical fertilizer)。

除此之外，肥料因其效用區別為遲效性及速效性，又因其施肥方法，區別為基肥及補肥等。

人造肥料有氮、磷酸及鉀之各質肥料，大概為無機質肥料，而其多數為速效性，雖間有使用作基肥，然多數使用作補肥。

肥料之使用已久，昔荷馬神話中亦有其記載。然肥料之起原，由學者種種討議，係始於十八世紀之末期。1840年利比希(Justus Liebig)氏闡明礦物質肥料為植物生長上不可缺少之物質，創製過磷酸石灰(以硫酸作用於骨粉)，是為人造肥料工業之濫觴。次1870年頃使用智利硝石以代當時盛用於歐洲之秘魯產海鳥糞礦(Peru guanos)，又同時德國在斯塔斯孚特(Stassfurt)勃興鉀工業。更於十九世紀之末期由煤氣及焦煤工業之副產品製成硫銨，又於二十世紀之初期由含氮石灰及電弧法製成硝酸鈣等新肥料。更於世界大戰後由合成法製成硫銨，此物遂執氮質肥料界之牛耳，此後相繼考出種種新合成肥料。

## 第二章 氮質肥料

(Nitrogenous fertilizer; Stickstoffhaltige Düngemittel)

細胞原形質之主要成分爲蛋白質，而氮爲形成蛋白質之要素，故此元素爲植物生長上最重要之要素。氮大抵成硝酸及氨，間或成尿素形態而吸收而消化於植物。氮成肥料而施用時有如下諸種形態。

- ( 1 ) 銨鹽
- ( 2 ) 硝酸鹽
- ( 3 ) 含氮石灰
- ( 4 ) 尿素
- ( 5 ) 有機化合物

有機化合物包含油滓類(大豆滓、菜種滓、棉子滓等)及魚滓等，但此等物質均爲本書記述之範圍外，省略於此。又以下所述諸項中與空中氮固定工業，電化學工業，乾餾工業重複之處頗多，故亦省略之，而本書祇敘述關於肥料工業重要之事項。

### 第一節 銨鹽

銨鹽成原形態，或一旦變成硝酸鹽而吸收，被植物消化。銨鹽容易吸收而保留於土壤，無流失之虞。既能使用爲基肥，亦能使用爲補肥，水田及早田宜用之。

肥料中最盛用之銨鹽，爲硫酸銨(此書對於工業用硫酸銨略稱爲

硫銨)。其次為硝酸銨及磷酸銨。然前者為吸收性及爆發性，又後者氮與磷酸之含有比率不適當。故此等肥料甚少單獨使用，多數與其他種肥料適當化合或混合後始供使用。關於此等肥料另詳述於合成肥料項中。

又氯化銨及酸性碳酸銨等，亦有供作銨性肥料之提議。就中氯化銨為利用氨蘇打法(ammonia soda process)時所生成多量之副產物。即通氨及碳酸氣於食鹽溶液，使成飽和，則依次示反應，生成酸性碳酸鈉及氯化銨。



酸性碳酸鈉起沈澱，經濾別，母液中含有氯化銨。從來加石灰於此母液蒸餾，以收回氨，再供作飽和工程用。然至近年氨能得廉價供給，已無收回之必要，反將氯化銨分離，而利用於他方面為有利。用之為肥料，其效力雖不遜於硫銨等，然氯化銨多量進入土壤中時，易使石灰流失，致荒廢土壤。且農作物中如烟草忌氯化銨者頗多，故未能如硫銨之盛行，將來究能有幾許期待，尚屬疑問。

酸性碳酸銨亦可由氨與碳酸氣製造之，關於此工業之製造法，有多數專利。然酸性碳酸銨自身為頗不安定的化合物，其製造與施用均感困難，故其肥料之價值尚未為一般人士所認許。

(A) 硫酸銨(ammonium sulphate; Ammonium Sulfat)

硫酸銨為 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 化學式的化合物，通常含有 20.5~21% 氮。而其製造需要氨與硫酸兩原料。

1. 氨之來源 現今製氨之重要來源，為合成氨與副產氨兩者。合成氨為氫與氮直接化合所製成，其合成法有哈柏(Haber)，克勞德(Claude)，

卡乍雷 (Casal)，福塞 (Fauser)，塞尼山 (Mont Cenis)，N. E. C. 及日本氮研究所等諸方法，已實施於工業，為周知之事實，由此等方法所得氮，為無水狀態，或為 20~25% 程度之水溶液。

副產氮為煤氣及焦煤工業或由油母頁岩製造重油時所得副產物，通常僅能收回 2~3% 程度之稀薄水溶液，或直接收回成硫銨。

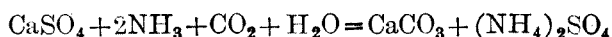
除此之外，又由通過熱水蒸氣於含氮石灰，使其分解而能製成氮。然此等方法由經濟上而觀之，到底不及直接合成法，現大規模實施此方法於工業之國，僅為日本及加拿大而已。又由氰化物，氮化物之分解亦可製得氮，然此等方法，為氮固定法之一，僅為化學上有興趣之問題，而工業上尙未能成功。

**2. 硫酸之來源** 由氮製造硫銨之方法，有硫酸法及石膏法之兩種。前者為直接通氮氣於鉛室硫酸，使吸收而化合成硫銨晶體以分離之。如氮成無水物時，直接氯化之，又如成水溶液時，依蒸餾法使發生氮氣，然後吸收而與硫酸化合。此時保持吸收液中之硫酸之適當酸性，對於硫銨結晶形之生成，有重要的關係，如酸性度低，則結晶粒大。通常使用副產氮時，吸收液中遊離硫酸之含量為 2~3% 左右，又使用合成氮時，為 6~7% 左右。

依硫酸法所製得硫銨，常殘存多少遊離硫酸（通常約有 0.2%，若有 0.5% 以上之遊離硫酸，則應禁用）。該遊離硫酸能使硫銨成吸濕性，此為貯藏中起固化之最大原因，故間有用氮以中和之。所謂中性硫銨，則為對於此目的以氮中和硫銨之遊離硫酸所得者也。

石膏法為浮游石膏粉（硫酸鈣）於水中，不絕攪拌，同時送入氮及

碳酸氣，其反應如次：



生成碳酸鈣(沈澱)及硫銨(溶於母液)，蒸發母液，使硫銨析出結晶而分離之，依此方法，所得溶液無酸性，又硫銨晶體亦無生成粗粒狀而起結塊之虞。所謂大白或大陸硫銨，即屬於此種肥料。本來此製造法，由兩個原因而發達。其一，地理上硫黃及硫鐵礦產量少而石膏產量豐富，能供作硫黃原料之地方；其二，製造氫時，副產多量碳酸氣，堪能利用於此法。至若地理上硫黃及硫鐵礦之產量豐富，能廉價製得硫酸之地方，則此方法不如硫酸法之有利。因此，現今較多採用此方法之國為德、英兩國。

除此之外，對於硫酸來源所值得考慮之方法中，其最有興趣者如次：亞硫酸氣( $\text{SO}_2$ )不變成硫酸，而直接與氨化合，使成亞硫酸銨，次用氧或空氣氧化之，而使變成硫酸銨之方法。亞硫酸銨之固相或液相，均易製得，且在液相，使用適當觸媒如銅鹽時，亞硫酸銨容易受空氣氧化而成硫酸銨。此方法省略亞硫酸氣導入龐大鉛室受氧化而製造成硫酸之工程，為興趣至深之研究也。

又由副產氨製造硫銨時所採用方法中，有利用煤氣所含硫黃化合物中之硫黃，供作硫酸來源，以直接製造硫銨之種種考案。例如：最近德國已獲工業的成功之 C-A-S 法 (A. Salmony: Chem. Ztg., 1929, 909.)，即其一例也。

**3. 硫銨之性質** 理論上硫酸銨含有 21.24% 氮或 25.82% 氨，工業的製品，因含水分，遊離硫酸，故含有之氮，如前述祇得 20.5~21% 左右。次表為最近市售硫酸銨之品質。

第1表 市售硫銨分析例(1932年上半期)

種 別	水 分			氮		
	最 高	最 低	平 均	最 高	最 低	平 均
日 本 硫 銨	1.46	0.52	0.95	20.96	20.34	20.76
英 國 硫 銨	0.55	0.16	0.31	21.09	20.82	20.93
德 國 硫 銨	1.11	0.66	0.89	20.82	20.77	20.80
大 白 硫 銨	1.52	0.10	0.65	21.18	20.77	20.92

往昔硫銨有呈暗褐色者(副產硫銨),惟近年均呈純白晶體;其晶體有針狀及粗粒狀等。粗粒狀之外觀既佳,且幾無成結塊者。

硫銨如前述依其原形態或一旦變成硝酸鹽,然後被植物吸收。硫銨屬於速效性肥料,而次於智利硝石。尤其是銨鹽有極易吸收而保持於土壤之性質,無流失(如硝酸鹽)之虞。故如雨水量多且主要農作物為水稻之國,硫銨之價值反優於智利硝石。然硫銨之氮被植物吸收時,餘留硫酸於土壤而成酸性,故使用多量時,須兼用(而非混用)相當量石灰以中和其酸性。

硫銨亦盛用於混合過磷酸石灰,硫酸鉀及有機質氮化合物而成為配合肥料。然此物混合石灰,木灰或含氮石灰等鹽基性物時,能使氮揮發而成損失,故須留意此點。

## 第二節 硝酸鹽

硝酸鹽依其原形態而被植物吸收而消化,為最速效之肥料也。在歐美方面,硝酸態氮較勝於氨態氮之肥效。然硝酸態氮吸收後,保持於土

壤之力少，如雨水較多之地方，易致流失。此皆因硝酸鹽不適當於主要農作物之水稻故也。

硝酸鹽中最盛用為肥料者，為智利硝石及硝酸鈣。又至近年，能製得硝酸鈉，對於智利硝石稱之為合成硝酸鈉，亦頗為盛用。其他硝酸銨及硝酸鉀，亦可視作硝酸質肥料，惟關於此等肥料，另述於後節新合成肥料項中。

#### [A] 智利硝石 (Chile saltpeter; Chilesalpeter)

智利硝石為產於南美智利國之天然硝酸鈉，而經收回及精製工程所製成者也，通常含 15.5~16% 之氮。

**1. 硝石礦床之概況** 智利硝石之礦床，沿西經度 70° 之子午線而走向南北，跨南緯度 19° 與 26° 間延長有 670 km. 之地域。礦床之闊度區區不一，在達拉巴加 (Tarapaca) 及多哥 (Toco) 之北部地方，有最廣 5 km. 狹長形之斷續礦床，在安托法加斯塔 (Antofagasta) 及亞偶斯·布蘭加斯 (Aguas Blancas) 地方，散布於直徑約 40 km. 之多角形內，又在他路他路 (Taltal) 地方，亦有同樣礦床。第 1 圖為此等礦床之分布。

此地方屬於熱帶沙漠地，與此地方相同緯度之巴西沿岸，雖植物繁茂，氣候溫暖，水利甚便，然此地則反之，少數之川河僅得里阿羅亞 (Rio Loa)，且海岸（太平洋）均成高度約 800 m. 之絕壁。太平洋之出口除里阿羅亞之外，僅有數港而已。

此地方甚少降雨，而常有厚雲出現，生成重霧，稱為 Camanchacas，因此大氣濕潤，而地面起露水。風常依一定方向吹去，尤其是正午，由西吹

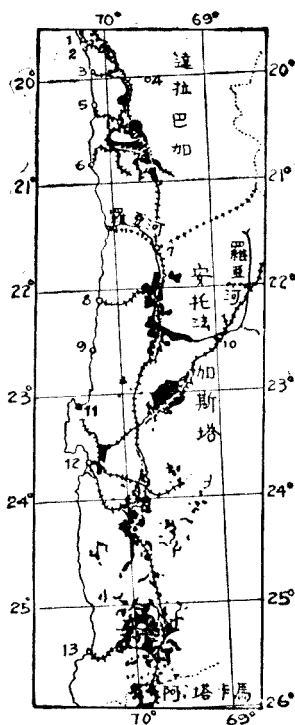
向南方，屢起強風而成水蝕作用之原因。日中氣溫為  $25 \sim 35^{\circ}\text{C}$ ，而夜間則降至  $4 \sim 8^{\circ}\text{C}$ ，然極少達至冰點。

由種種現象，可認知硝石地帶有強放射能之存在。又大氣之電張力頗強，由毛織物之摩擦，能生成肉眼所見之電火花，又常阻礙電信、電話等之交通。

硝石之產地，由行政上可劃分為五區。由北方而言，(1) 為達拉巴加地方至南緯  $21^{\circ}$ ，為最古所開發之地方，現今尚極盛行採掘。由此地向南數十 km. 間無硝石之產地。次(2) 為多哥地方沿里阿羅亞河左岸。(3) 為安托法加斯塔地方，位於南緯  $23^{\circ}38'$ ，硝石產地聚集於此。又(4) 從此向南截至南緯  $24^{\circ}40'$  地方以亞偶斯·布蘭加斯為中心，頗多硝石產出。又(5) 從此向南，截至南緯  $26^{\circ}$  地方，亦有產地，惟尚未開發。

硝石之礦床 稱為硝酸鈉礦(Caliche)層，走向水平，其上及下方各重疊異質三層之地層。但此等地層非各地方均規則的整齊重疊，或有缺去其 1~2 層，或有各層境界不分明者。

最上層即表土稱為仇卡(Chuca)，為灰色軟層。其主要成分為石英質之



第 1 圖  
智利硝石礦床之分布圖



矽酸所成，又含有多少溶解性各種鹽類。次層稱為彭谷古(Panqueque)，為海綿質層。其主成分為硫酸鈣，又含有各種溶解性鹽類。第三層稱為哥斯多拉(Costrá)，為黑褐色乃至淡灰色之角礫岩所成硬層，含有不溶解物 40~70%，硝酸鈉 10~15%。此層之下為加烈殊層。此等三層之厚度，固無一定，通常約為 0.5~55 m. 左右。

硝酸鈉礦為不溶性物質，受各種溶解性鹽凝結所成集合體，不溶解物之含有量 0~50%，有時達至 60%。茲就此礦中各種鹽類之最高含有率舉示如次：

硝 酸 鈉	80.0%	硫 酸 鉀	—
硝 酸 鉀	5.0	硫 酸 鎂	—
硝 酸 鎂	—	硫 酸 鈣	10.0
硝 酸 鈣	—	硫 酸 鋁	8.0
氯 化 鈉	60.0	硫 酸 鐵	—
氯 化 鉀	—	過 氯 酸 鉀	—
氯 化 鎂	1.0	硫 硝 酸 鈉	—
氯 化 鈣	—	碘 酸 及 硼 酸 鈣	—
硫 酸 鈉	10.0	碘 鉻 酸 鈉	—

上表中(一)印者通常有少量存在硝酸鈉礦中，但間或無之。又表中所示硫酸鈣及硫酸鋁，為特別多量之例。

硝酸鈉礦呈白色乃至黑色各種顏色，其色依含有不純物之種類如何而不同。例如含有鉻鹽呈黃色，含碘化合物者呈紫色。又其性質有疎密種種階級。故其比重低者為 1.9，高者達 2.3。尤其是海綿質之比重低至 1.25~1.0 左右。其組成之疎密，與提取工程上頗有重要的關係。

在硝酸鈉礦層下方之第一層稱為康朱羅(Conjelo)，為角礫岩由氯化鈉及硫酸鈉等所接合之層，類似哥斯多拉。次層稱為斑哥(Banco)，除含有角礫岩以上記兩鹽之外，更含有硝酸鈉、硫酸鈉等層。最下層稱為哥巴(Coba)，為含有礫狀物之土質，而橫臥於形成安第斯(Andes)山之骨格之火山岩上。

現今所採掘之硝酸鈉礦層，通常含硝酸鈉 15~16% 左右，其層厚達 2 m. 者甚少，多數在此數以下。

次表為山打蘭拉(Santa Lanra)礦床之狀況。

第2表 山打蘭拉礦床之厚度及其含有成分之代表的例

試掘坑次	上層厚度 (m)		加烈殊厚度 (m)	下層厚度 (m)	厚度合計 (m)	含有成分 100 分率				厚度量之含積	
	表層	哥多斯拉				硝酸鹽		氯化物	碘		硫酸鹽
						哥多斯拉	加烈殊				
239	0.20	.....	1.20	0.85	2.25	.....	17.3	.....	.....	.....	20.760
240	0.25	.....	1.25	1.50	3.00	.....	16.5	23.8	0.0291	9.56	20.625
246	0.80	.....	1.20	0.75	2.75	.....	12.8	.....	.....	.....	15.360
247	0.75	.....	0.75	0.95	2.60	.....	18.8	.....	.....	.....	14.100
248	0.40	.....	0.90	1.27	2.57	.....	15.0	.....	.....	.....	13.500
249	0.16	.....	0.67	2.12	3.95	.....	10.2	.....	.....	.....	6.834
250	0.15	.....	1.55	1.50	3.20	.....	11.5	.....	.....	.....	17.825
251	0.10	.....	0.90	1.67	3.67	.....	17.2	.....	.....	.....	15.480
252	0.90	.....	0.75	2.30	4.05	.....	16.7	.....	.....	.....	12.525
253	2.30	0.70	.....	0.38	3.38	7.4	.....	.....	.....	.....	5.180
254	0.22	2.08	.....	2.05	4.35	11.4	.....	.....	.....	.....	29.952

**2. 硝石礦床之成因** 關於智利硝石之成因有種種學說，其中最有力之學說有三：第一說，為海鳥糞之堆積受分解所成。然智利硝石中幾無磷酸鹽之存在，故此說不足傾聽。第二說，多量海藻受暴風吹至沿海邊之湖沼中，形成堆積，此物受分解而成硝石礦床。因硝酸鈉礦中常含有相當量之碘化物，故此說頗為妥當，最足憑信者也。第三說，由空中放電使空中之氮生成硝酸，此物作用於氯化鈉而生成硝酸鈉。此說根據前述，該地電張力甚高，故亦頗足信。

要之，由上述成因之一，蓄積成多量硝酸鈉，而該地方因雨量極少，土地乾燥，故免於流失，而能長久埋藏於地中。關於其埋藏量有種種推測，在十數年前，推想今後二十五年，將採掘完盡，然以現今情形而言，其埋藏量甚鉅，雖謂之無盡藏，亦非過言也。

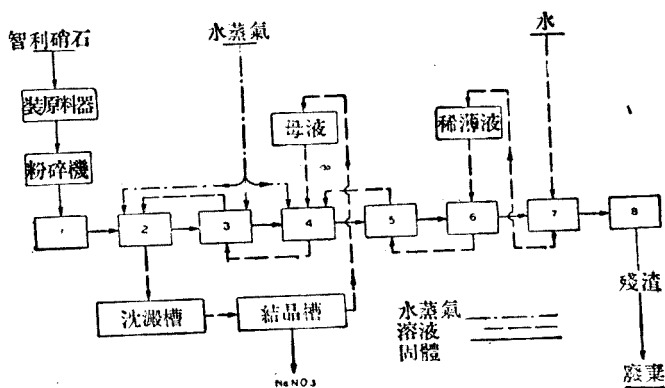
**3. 山古斯(Shanks)法之收回硝酸鈉** 從來由硝酸鈉礦收回及精製硝酸鈉之方法，已經種種變遷，現今最盛採用之方法，為山古斯法。

山古斯法之原理，以次述事項為基礎。硝酸鈉礦之主成分為硝酸鈉，氯化鈉及不溶物三者，最初在高溫（沸點 120°C.）提取之；此時硝酸鈉及氯化鈉兩者溶解，硝酸鈉之溶解度隨溫度之上昇而激增。氯化鈉之溶解度則不然，對於溫度之上昇幾無變化。尤是硝酸鈉與氯化鈉共存時，氯化鈉之溶解度減低。故在高溫提取時，因硝酸鈉溶解多量，故其提取液經冷卻，則析出多量硝酸鈉晶體。反之，氯化物不甚溶解，故其提取液經冷卻，其晶體幾不析出。故硝酸鈉依此方法，頗能使其純粹分離。

山古斯法已由 1876 年所採用，其工程大要如次：原礦經人工選礦，粉碎成 10 cm. 以下之塊，次用篩分別為粗部分與細部分。溶解槽為長

25~40 英尺，闊 7 英尺，深 9 英尺之長方形槽，內部有蒸氣蛇管，而下部有假底。敷粗粒原料於下層，置細粒於其上。各槽約可裝 80 噸，通常以 8 個為 1 組，利用逆流法以提取之。

用清水洗滌最終槽之殘渣。依此法稍提取硝酸鈉，同時冷卻殘渣，次用鏟取出之。由是所得洗滌水，加於已析出品體之母液中，而補充由蒸發所失去溶液。第 2 圖表示此工程之順序。



第 2 圖 山 古 斯 法 之 工 程 順 序

如提取工程不完全時，殘渣中含 5~8% 硝酸鈉，即對於原料之硝酸鈉有 25~50% 之損失。由提取槽所得溶液，送至洗滌槽，同時除去浮游於液中之物質。因欲促進洗滌之生成，故加種種物質，例如：石灰水，海鳥糞礦及膠等。洗滌之生成時間，需 10 分鐘乃至數小時，須達至溶液表面能見硝酸鈉之晶體為止。次使溶液流入大結晶槽，在 10°C. 左右，冷卻而靜置 10~12 日。如是工作在 120°C.，由硝酸鈉及氯化鈉飽和所得溶液中，祇析出硝酸鈉晶體。又在工作中因沙漠的氣候受蒸發而失去

3~4%水分，故同時能析出他種鹽類，通常製品含有 1~2%氯化鈉。結晶終止後，則排去母液，而復導之於提取系中。用人工取出品體，堆積於貯藏所，經放置乾燥，包裝而送貨。母液經數回使用，則漸次成爲不純而廢棄之。又間有取其中一部分供作碘之收回者。又通常硝酸鉀含於硝酸鈉中，然其一部分尙殘留於母液，故或由母液收回之。

**4. 谷良海姆(Guggenheim) 法之收回硝酸鈉** 如前述山古斯法可稱爲高溫提取法，因在沸點處理硝酸鈉礦，容易使其崩壞，而成泥漿，阻礙此礦之有孔性，以致激減其提取率。故此方法對於礦石之選擇，須要相當留意。即通常經濟的可供作提取之硝酸鈉礦，自有限度，其硝酸鈉含有量，最低須有 15~16%，且其大度以 1.5~2" 程度爲適宜，如  $\frac{1''}{8}$  以下者，則難供使用。故此礦之採掘，不利於使用機械的設備。且提取時，使用蒸氣，需費多量燃料。

谷良海姆法可稱爲低溫提取法，不如前法無泥漿之生成。提取率甚高，而礦石之選擇，亦不如前法之麻煩。含有硝酸鈉 8% 左右之原料，亦能使用，且其大度以  $\frac{3''}{8}$  程度爲適宜。又此數以下，如 30 篩孔(mesh) 左右者，亦能使用。故此礦石之採掘，可利用機械的設備。且提取時，毋須費高價之燃料。

谷良海姆法之大要如次(E. P. 188,634,1922 及 E. P. 192,032, 1922)。

在常溫或不甚高溫 (58° 以下，通常 40°C.) 提取硝酸鈉礦後，用冷凍機冷卻提取液，至 0°C. 或至其附近溫度 (通常爲 5°C.,) 使硝酸鈉結晶而分離之方法也。

在此溫度提取硝酸鈉礦時，生成硝酸鈉與硫酸鈉，成當量結合之難溶性化合物，而餘留於固相，提取所得溶液，不祇稀薄，且硝酸鈉之收成率亦低。然此時對於硫酸根或硫酸鈉，如有比硝酸鈉親和力較大之鹽類（例如鉀、鈣或鎂等鹽類）存在，則生成對於固相安定的複鹽硫酸鈣·鉀 (syngenite)，及硫酸鈉·鎂 (astrakanite)，而能防止硝酸鈉餘留於固相中。

茲述其提取法之大要如次：加鉀、鈣或鎂鹽之充分量於加硝酸鈉礦提取液中，使足以防止硝酸鈉與硫酸鈉造成複鹽之程度，或混加含多量此等鹽類之礦於缺乏此等鹽類之礦中而提取之，或用其他適當方法提取後，冷卻其提取液。冷卻時，須留意毋使硫酸鈉析出品體。如提取液中有鉀或鎂等鹽類存在時，能減低硫酸鈉之溶解度，提取液雖冷卻至 0°C，亦不能析出硫酸鈉晶體。因此之故，能增加硝酸鈉之收成率。其他如冷卻中須留意充分攪拌，毋使提取液之一部分受過冷。

依此方法，由分離硝酸鈉晶體所得母液，與新提取液互相施行熱之交換，以促進冷卻效率。又依此法，細粉狀硝酸鈉礦或此礦上層之劣質品，亦可利用於提取。

如上所述，谷良海姆法不祇可使用劣等硝酸鈉礦，且其製品之品質亦甚佳。據安古羅·智利公司 (Anglo-Chilean Co.) 之馬利亞·愛倫那 (Maria Elena) 工廠實驗所得結果，依谷良海姆法，使用含 8% 硝酸鈉之劣等礦，比較依山古斯法使用含 15~16% 硝酸鈉之礦，於提取及收回硝酸鈉時，前者比後者之生產費較廉 40% 云。

依此法提取及收回所得硝酸鈉，其品質為硝酸鈉含有量 97~98%，

氯化鈉含有量 0.5% 左右。

**5. 智利硝石之性狀** 智利硝石為無色晶體，含 15.5~16% 硝酸性氮。通常其品質分為 97, 96 及 95% 之三種。品質 95% 者，乃由成品所含氮量伸算硝酸鈉分量，而以其含有量達 95% 之謂也，除此之外，尚含有氯化鈉 1.5% 左右，此物從來多數使用為肥料。品質 96% 者，乃依上法伸算硝酸鈉分，而以其含有量達 96% 之謂也，除此之外，尚含有氯化鈉 1.0% 左右，此物從來多數使用於製造硝酸、鉛室硫酸等。又品質 97% 者乃依前述谷良海姆法所造成，其品質最佳，硝酸鈉含有量達 97~98%，氯化鈉含有量為 0.5% 左右。

次表所示為各種硝石品質之實例：

第 3 表 智利硝石分析例 (1932 年上半年)

種類	水分			硝酸鈉			氯化鈉		
	最高	最低	平均	最高	最低	平均	最高	最低	平均
95% 品	2.33	0.35	1.73	95.93	94.94	95.47	2.35	1.19	1.17
96% 品	2.45	1.86	2.15	96.43	96.33	96.39	1.38	0.31	0.85
谷良海姆法	2.44	1.33	1.85	98.72	96.84	97.29	0.54	0.37	0.44

又次表所示為智利硝石之完全分析之 1~2 例：

	(1)	(2)		(1)	(2)
NaNO <sub>3</sub>	94.16%	94.25%	MgSO <sub>4</sub>	0.22%	0.30%
KNO <sub>3</sub>	1.76	1.24	MgCl <sub>2</sub>	0.29	0.34
NaCl	0.93	1.18	CaSO <sub>4</sub>	0.10	0.04
NaIO <sub>3</sub>	0.01	0.02	不溶解分	0.14	0.17
KClO <sub>4</sub>	0.28	0.24	H <sub>2</sub> O	2.10	2.21

智利硝石通常裝於麻袋以銷售。其潮解性甚大，故在夏期雨節，對於其貯藏，尤須留意。又可視作爆烈品，故多量貯藏時，須備特種倉庫。

6. 智利硝石工業之近況 最近氮合成工業之發達，影響於智利工業甚大，合成氮製品之生產額，雖逐年急激增加，然智利硝石之生產及輸出額毫無增加，反有低減之狀態。從來智利國國庫之大半收入，仰給於硝石，故不能放任繼續此狀態。智利國為減低硝石生產費之目的，於1930年8月，決行組織硝石產業業之大合同，新設立半官半民的大公司 Compania Salitre de Chile (略稱為 Cosach)。政府以該公司所得盈利，充作國庫之收入，而免除從來所謂多額之出口稅。一方面將從來所採用山古斯法改換為能率更優之谷良海姆法。依谷良海姆法所得硝石之生產額，在同法之發祥工廠，馬利亞·愛倫那工廠，已達年產額600,000噸之能力，又傳聞現今已進行建設較此更大之工廠云。然連年經濟不況，不祇不易使該工業轉佳，且最近因該國政局不安，致阻礙該工業順利之進展。故如 Cosach 公司，一時有解散之風說，其前途艱險正多。

### 〔B〕合成硝酸鈉

所謂合成硝酸鈉，為區別智利硝石之名稱也。其成分與  $\text{NaNO}_3$  化學式相當，其純度比較智利硝石者高，通常其硝酸鈉含有量達98%以上，除水分之外，其他不純物甚少。

其製造方法，為先將氮氧化製成硝酸，次用蘇打灰中和之。一般所採用方法，乃由氮之氧化製造硝酸時，注加蘇打灰溶液於吸收塔之最後1~2塔中使完全收回其氧化氣體，同時生成硝酸鈉，如此所得硝酸鈉



溶液，經蒸發濃縮，使析出品體而分離之。

合成硝酸鈉，如前所述，幾與智利硝石無異，然智利硝石除硝酸鈉以外，尚含有少量硝酸鉀及碘化合物，而此等雜質，亦可充作肥料或刺戟劑，以助植物之生長，故或說其肥效較為優良，然兩者間是否有無此等優劣之別，尚屬疑問。要之，合成硝酸鈉比較智利硝石之純度稍高，然由其成分或肥效而言，無甚大差異也。

第 4 表 合成硝酸鈉分析例（1932 年上半年）

水			NaNO <sub>3</sub>			NaCl		
最高	最低	平均	最高	最低	平均	最高	最低	平均
3.10	0.99	1.78	98.73	95.15	97.37	0.64	0.29	0.43

#### 〔C〕硝酸鈣(Lime-salt peter; Kalksalt peter)

硝酸鈣為  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  化學式之化合物，通常含有 4 分子結晶水，吸濕性甚強，故供作肥料用時，須留意設法防止此缺點。

1. 挪威硝石 (Norway-salt peter; Norgesalt peter) 硝酸鈣為最初在挪威依電弧法所得硝酸，用石灰石中和之而製成者也。故通稱曰挪威硝石，呈灰褐色小粒狀，其氮含量為 13%，裝於密閉罐中以銷售之。

依  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  式計算硝酸鈣中所含之氮量，為 17.1%。又依  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  式計算，其含氮量為 11.9%。然上述挪威硝石之含氮量為 13%，故其組成近似  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  式，如依此式計算其含水程度，僅含 3 分子水，若再吸收多少水時，則猶有形成含 4 分子結晶水之餘地，以防止其潮解性。然如此含水程度之潮濕性尚大，故更有加石灰於硝酸鈣，

使製成鹽基性硝酸鈣  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CaO}$  形態之製品。而此種製品之含氮量為 10% 左右。

**2. 最近之硝酸鈣** 依電弧法製造硝酸時，耗費電力頗大，其生產費不廉。故近年來製造之硝酸鈣，使用由氨氧化所得硝酸。

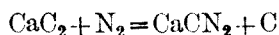
德國 I. G. 染料工業公司 (I. G. Farbenindustries A. G.) 所採用方法如次：先將氨氧化製成硝酸，次用石灰石或由石膏法製造硫酸時所得副產物之碳酸鈣中和之，造成硝酸鈣溶液，在真空蒸發濃縮至  $70^\circ\text{Bé}$ . 程度，加硝酸銨約 5% 左右，充分混合，稍經冷卻，由射出管嘴 (nozzle) 噴出，成霧狀而固化成小粒狀。加硝酸銨乃使破壞硝酸鈣溶液之過飽和狀態，蓋因在此種狀態，硝酸鈣難成固化故也。

如斯所得硝酸鈣，為白色圓形小粒狀，其含氮量為 15.5%。通常經稍施防水法，裝入袋中而銷售之。

**3. 硝酸鈣之性狀** 硝酸鈣之吸濕性甚強，故如歐、美大氣乾燥之國，則能適用，故其使用頗盛；然如雨水時期較多之國，則不適使用。其肥效與智利硝石匹敵，速效性極大，然智利硝石為鈉鹽，其鈉分對於肥料無甚大效果，而硝酸鈣之鈣分對於肥料有相當價值，故其肥料的價值，反勝於智利硝石，尤其對於缺乏石灰石之土壤，至為適宜。又硝酸鈣中含有微量亞硝酸鈣。此鹽在土壤中容易受氧化而成硝酸鹽，對於植物，雖完全不呈有害作用，然如土壤為酸性時，則發生亞硝酸，而對於植物呈有害作用，故須留意此點。

### 第三節 含氮石灰 (Nitro lime; Kalkstickstoff)

含氮石灰乃在高熱使氮吸收而化合於碳化鈣所製成氰氨化鈣 (CaCN<sub>2</sub> calcium cyanamide) 與碳素 (石墨質) 之混合物也。

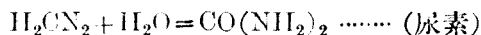
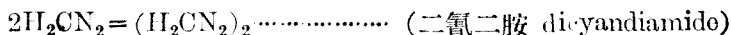
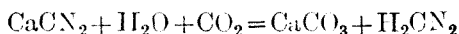
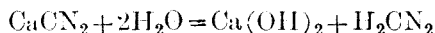


此物為灰黑色粉，通常含氮量為 20% 左右。但最近所得製品之含氮量達 25%。多數裝入鐵製罐而銷售，但近來頗多裝入紙袋。

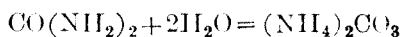
純粹氰氨化鈣之含氮量達 35.98%。然市售含氮石灰之含氮量，僅得 20% 左右。故其氰氨化鈣含量為 60% 左右，除此之外，尚含有碳素，生石灰及其他碳化鈣中所含各種不純物。茲舉示其分析之一例如次：

CaCN <sub>2</sub>	61.2%	C	12.5%
CaO	20.0	SiO <sub>2</sub>	2.4
CaC <sub>2</sub>	1.5	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.8
CaS	0.2	MgO	0.2
CaP	0.04		

含氮石灰在空氣中不祇吸收濕氣及碳酸氣，且吸收時受分解而發生氮，失去氮之一部分。此時起種種化學變化，茲舉其 2~3 例如次：



即生成二氰二胺及尿素。而尿素更分解時發生氮。



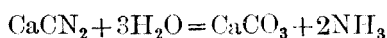
故含氮石灰須貯藏於密閉容器中爲要，然如此仍不免稍受分解，故市售含氮石灰之含氮量，往往僅得 18% 左右。

氰氨化物(cyanamide)對於植物，呈有害作用。然含氮石灰在土壤中容易受分解，先變成尿素，次變成氨。含氮石灰所以分解而成尿素之原因，諒爲土壤中所含膠質物之觸媒作用，又尿素所以分解而成氨之原因，諒微生物爲最有力之作用所致。故依土壤之性質不同，其分解固有遲速之別，凡在富於膠質物，且適於細菌繁殖狀態之土壤中，其分解極速，是以其肥效顯著，不遜於硫銨。然含氮石灰之施肥，最遲須在播種或移植之數日前，不宜於補肥，故其使用範圍自有限制。

含氮石灰，除生石灰之外，尙含有其他多量鹽基性物質，故與硫銨混合時，則發生氨而成損失。又此物與過磷酸石灰混合時，能惹起水溶性磷酸分之復原，故供作配合肥料之原料時，不能與此等物質混合。又含氮石灰中所含有雙氰化氮(dicyan-diamide)對於植物呈有毒作用，故施用時須留意此點。

又往往有利用含氮石灰之毒性驅除土壤之細菌及棲息於土壤中之害蟲。如預防茄之立枯病，驅除稻苗害蟲之百合蚯蚓等，即是例也。

由含氮石灰製造硫銨，含氮石灰與過熱水蒸氣作用，則受分解而發生氨。



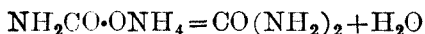
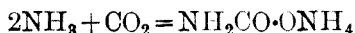
如前節所述使氨吸收而化合於硫酸時，則生成硫銨。然時至今日，氨依合成法能廉價供給，已甚少採用此法以製造硫銨。現特別大規模採用此法者，僅爲加拿大之美利堅氰化氮公司 (American Cyanamide

Co.)及日本之電氣化學工業公司耳。

#### 第四節 尿素(Urea; Harnstoff)

尿素爲相當  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  化學式之化合物，其氮含量理論上約達 46.7%，爲氮含量最高之氮肥料也。其製造法有由氨及碳酸氣直接合成與由含氮石灰製造方法之二種。

**1. 直接化合** 此法爲德國 I. G. 染料工業公司所採用。即依哈柏 (Harber) 法在合成氨與製造氫時所得副產物碳酸氣於濕潤狀態壓送 (100 atm. 左右) 內裏敷鉛之加壓釜中而保持  $150^\circ\text{C}$ ., 2 小時。此時兩氣體互相反應，先生成氨基甲酸銨 (ammonium carbamate)，次更轉化而生成尿素。

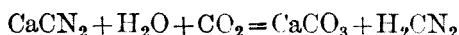


移反應生成物於分餾釜，依分餾法除去未反應之氨及碳酸氣，而餘留尿素溶液於釜中，移至真空蒸發罐，濃縮成糖蜜狀，噴出成霧狀而使固化成小粒狀。

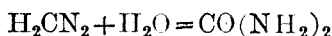
如斯所得尿素極爲純粹，成白色小粒狀，其含氮量達 46%。I. G. 染料工業公司以 Floranid 名稱而銷售。

**2. 由含氮石灰之製造方法** 此法尚未得工業的成功。據美國奈亞加拉瀑布 (Niagara Falls) 之聯合碳化鈣公司 (Union Carbide Co.) 所發表之方法如次：

即含氮石灰浮游於水中，通碳酸氣而使遊離氰化氮。



濾去碳酸鈣，加少量硫酸於濾液而使氰化氮轉化為尿素，



次加碳酸鈣中和硫酸後，濾去硫酸鈣，用真空蒸發罐濃縮濾液成糖蜜狀，噴出成霧狀，而固化成小粒。

如斯所得製品含氮 44% 以上，其中 41% 為尿素態及 1% 為氨態，均為有效成分，但其餘 1.5% 為二氰二脒 (dicyandiamidine) 態，幾無效力，又 1% 為雙氰化氮，有害於植物。由含氮石灰所製得尿素對於植物常呈有害作用，故多視為危險。

**3. 尿素之性狀** 尿素在極稀薄溶液中，依其原形態，而被植物吸收消化，然在土壤中容易變成氨，故多先使其變成氨，然後利用於植物。故其肥效與硫銨無大差異，尤以其無餘留遊離酸或鹼之虞，為其肥料上之優點。但此物過濃時 (0.5%) 對於植物呈有害作用，故施用上須充分留意。

然尿素之吸濕性極強。尤其是在東洋梅雨時節，濕氣大時，雖放在櫃上仍易化成溶液，故使用上頗多不便。關於尿素之吸濕性及其防止法，有岡宗次郎氏之研究 (工業化學雜誌 昭 5, 33, 668)，此為極有用且極有興趣之研究也。

### 第三章 磷酸肥料

(Phosphatic fertilizer; Phosphorsäurehaltige Düngemittel)

磷成各種含磷有機化合物或無機磷酸鹽，分布於植物界，而常以正磷酸鹽之形態被植物吸收。

磷酸質肥料之主要來源為磷礦石。磷礦石之主成分為正磷酸鈣  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ，對於水雖為不溶解性，然此物成極微細粉時，在土壤中受植物毛根所分泌液汁(根酸)溶解，而被吸收，故近年來頗盛用此種形態之磷礦石。然其中用硫酸分解磷礦石，使成二磷酸四氫鈣  $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$  之過磷酸石灰之形態，最為盛行。又近年由磷礦石先製成磷酸，更以此酸分解磷礦石而製成酸性過磷酸石灰，或用氨中和磷酸而製成磷酸銨，供作製造新肥料之原料等方法，亦極盛行。

磷酸質肥料之來源中，次於磷礦石者，為煉鋼業副產物之鹽基性礦滓(basic slag 或 Thomas slag)。此物之磷酸成磷酸四鈣  $4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$  形態，雖不溶解於水，然能溶解於檸檬酸銨溶液。因在土壤中成為二磷酸四氫鈣，故呈肥料之效用。

除上述之外，供給於市場之磷酸質肥料，有沈澱磷酸鈣及類似鹽基性礦滓之各種灼燒磷酸鈣等。

海鳥糞礦(guano)為海鳥糞或其屍體堆積於熱帶地方之大陸海岸或島嶼所成，由十九世紀之初期，使用為肥料，尤以輸入歐洲方面特多。此礦之品質以產於南美祕魯者為最優良，氮及磷酸含量各達十數%。惟

此良質礦之產出，已漸減少，現今僅剩餘缺乏氮而含多量磷酸者（例如氮 3% 及磷酸 20~25%，或氮量少至 0.5% 及磷酸 30~35% 等）。富於氮質礦磷酸之半數為可溶性，然缺乏氮質者磷酸之大部分為正磷酸鈣，故直接使用為肥料，則效力甚少。此種海鳥糞多以硫酸作用，使成水溶性而銷售之。

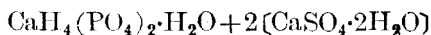
骨粉類亦於十八世紀之末期，使用為肥料，粗骨粉（將骨碎成粗粒狀）含氮 4% 及磷酸 20%，蒸製骨粉（為採取脂肪及膠之目的將骨蒸去後粉碎者），在脫膠之程度，含氮 3.5% 及磷酸 21~23%，或氮 0.7~1.5% 及磷酸 27~35%，骨炭（將骨乾餾所得）含氮 0.7% 及磷酸 29%，又骨灰（燒骨成灰）含氮 0% 及磷酸 35% 左右。均依其原形態使用之，尤其是在氣溫高之土地中，其分解頗速，肥效顯著。此等物受硫酸分解時，則生成水溶性磷酸鈣，在過磷酸石灰製造之初期，多採用此法。

油滓類魚肥等，雖含相當量之磷酸，然其氮比磷酸含量較多，相差甚大，故此等物多視作氮質肥料。惟米糠（含氮 2% 及磷酸 3.8%）比較的含磷酸量多，故亦可視作磷酸質肥料。

### 第一節 過磷酸石灰

(Calcium superphosphate; Calciumsuperphosphat)

過磷酸石灰為磷礦石受硫酸分解所成二磷酸氫鈣與硫酸鈣之混合物。





通常含水溶性硫酸( $P_2O_5$ ) 15~20%。

〔A〕 磷礦石 (Rock phosphate; Rohphosphat)

磷礦石爲產於天然含有磷酸礦石之總稱，爲磷酸質肥料主要的原料。

1. 磷礦石產出之狀況 現在世界磷礦石之產出量，年產額約爲1,000萬噸。其中半數約500萬噸，產於北非洲地方即仇爾斯 (Tunis, 中心地爲瓦扶沙 Gafsa)，摩洛哥 (Morocco)，阿兒遮利亞 (Algeria) 及埃及 (Egypt, 輸出港爲哥斯亞 Cosseir 及沙化耶 Safaja) 等諸國。又其總量之 $\frac{1}{3}$ 約350萬噸產於美國扶羅利達 (Florida)。合計上述兩者，佔全世界生產量之80%。次於此兩者之產地，散在於太平洋及印度洋之南洋諸島，其主要者爲奧辰 (Ocean 英)，那維路 (Nauru 英)，馬加底亞 (Makatea 法)，基利斯馬斯 (Christmas 英) 及安俄路 (Angaur 日) 等，其生產量合計約100萬噸。

2. 磷礦石之種類 磷礦石大抵爲堆積於大洋中珊瑚礁島嶼之海鳥糞，作用於其基礎岩石之石灰所成者，或棲息於大陸之動植物埋沒於地層中，而此物分解作用於地層中之石灰所成者也。上述南洋諸島之磷礦石之生成，屬於前者，均由剝去表土而直接依露天掘法採集之。又北非洲及美國所產磷礦石之生成，屬於後者，大抵深鑿坑道於地中而採掘之。但產於美國扶羅利達州之磷礦石中，有成小礫狀而產於河床及其兩岸者，需用浚泥機採掘之。此種礦石乃日久經水浸作用所成之狀態也。

除上述之外，磷礦石中尚有磷灰石 (apatite) 質者，產於美國天尼斯 (Tennessee) 州。又有稱爲糞化石 (coprolite) 者，含有多量碳酸鈣

(20~30%)，產於比利時法蘭西等歐洲大陸。惟此等礦石之品質惡劣，不適於過磷酸石灰之製造。

**3. 磷礦石之性質及成分** 磷礦石之性狀，依其產地不同而各異。就其色彩而言，如基利斯馬斯為白色乃至淡褐色，又如馬加底亞，哥斯亞，摩洛哥等為褐色，又如安俄路，扶羅利達等為灰白色，其色彩各異。又就其形狀而言，如基利斯馬斯，馬加底亞為塊狀，又如安俄路，扶羅利達為小礫狀，又如摩洛哥為粉末狀等。又依其形狀如何，其粉碎之難易亦各有不同。例如安俄路，扶羅利達成小礫狀者，硬度最高，難於粉碎，反之，如摩洛哥者大部分成粉末狀，至易粉碎。

第5表 磷礦石之分析

礦 石 名	水 份 %	無 水 物 中							
		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	CaO %	SiO <sub>2</sub> %	CO %	F <sub>2</sub> %	灼燒減量 %
奧 辰	0.90	40.54	0.32		53.69	1.12	0.85	2.37	2.80
基 利 斯 馬 斯	0.98	39.23	0.93	1.21	52.21	1.47	3.80	0.25	4.55
安 俄 路	2.16	39.90	1.38		49.99	0.72	1.32	2.20	5.97
哥 斯 亞	2.05	32.14	0.67	0.47	49.36	7.52	4.21	3.06	9.65
沙 化 耶	3.83	30.51	1.69	0.29	46.28	4.74	5.44	3.19	14.95
扶 羅 利 達	1.25	31.51	1.73	0.91	45.83	9.38	3.37	3.24	8.25
摩 洛 哥	1.76	33.89	0.25	0.47	52.00	3.25	6.16	2.01	6.22
馬 加 底 亞	1.07	37.50	0.71	0.61	52.56	0.80	3.23	1.12	7.19
拉 撒	1.56	32.35	4.75		46.63	1.83	—	0.97	—

磷礦石之主成分，如前所述，為正磷酸鈣，而同時伴有種種夾雜物。其夾雜物除濕分以外，其主要者為碳酸鈣、氟化鈣、矽酸鈣、磷酸鐵、氧化鐵、磷酸鋁、矽酸鋁、無水矽酸及有機物等。磷礦石之品質，固以磷酸含量愈高及夾雜物含量愈少者為愈佳，然製造上對於其夾雜物之種類，

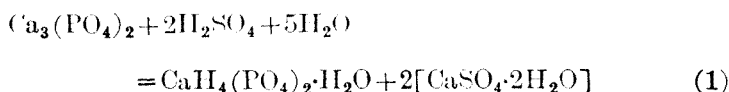
須要充分考慮。例如夾雜物中有多少碳酸鈣之存在，反利於製造工程，且其製品之狀態亦佳，又如有鐵化合物之存在，則諸多不利於製造等。關於此點，可參照後節「磷礦石受硫酸之分解」。

磷礦石之估價，依其完全分析，始能決定，然通常祇分析其濕分，全磷酸、氧化鐵及氧化鋁、全石灰等以判定其價值，此種分析，亦可敷用於日常製造作業。茲舉示從來所盛用磷礦石之分析例如次。

### 〔B〕 過磷酸石灰之製造

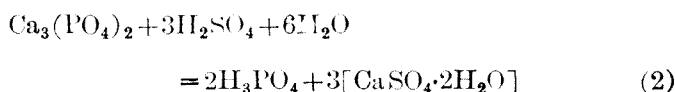
1. 磷礦石受硫酸之分解 當製造過磷酸石灰時，必須先充分明瞭磷礦石受硫酸分解之機構為要。

正磷酸鈣受硫酸分解，起如次式所示之反應。



依此式計算時，正磷酸鈣之分解所需要硫酸與水之比率，適相當硫酸 50°Bé. 之濃度。又正磷酸鈣與硫酸之比率，如使用 50°Bé. 硫酸時為近乎 1:1 者，事屬明瞭。故製造過磷酸石灰時，對於磷礦石 1 大抵混合 50°Bé. 硫酸（即鉛室硫酸）1 之比率便可。

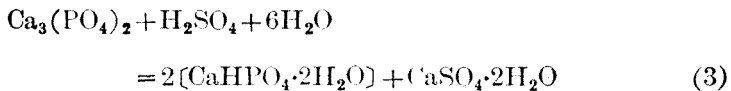
然對於正磷酸鈣之硫酸量過大時，依次式所示生成遊離磷酸。



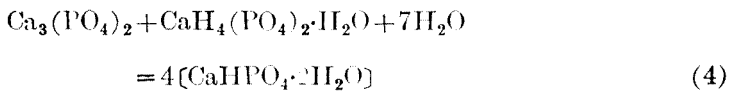
而製品中含多量遊離磷酸時，不祇能使製品成吸濕性且能損害其草包。

反之，對於正磷酸鈣之硫酸量過少時，則生成磷酸氫鈣。此物能溶

解於檸檬酸。雖有相當肥效，然因不能溶解於水，故如政府規定水溶性磷酸分，在製造磷酸石灰中生成此物時，則不合經濟。



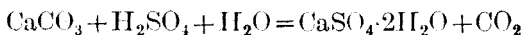
又對於正磷酸鈣之硫酸量過少時，則正磷酸鈣餘留於製品中，正磷酸鈣與既成二磷酸四氫鈣反應亦生成磷酸氫鈣。



故對於磷礦石之硫酸量，須常適中方可。但用硫酸分解磷礦石時，對於磷礦石之硫酸量雖為適當，然並非完全依上列(1)式進行，常隨(2)及(3)乃至(4)式，而生成遊離磷酸，同時餘留正磷酸鈣，且生成磷酸氫鈣。故初製造後之過磷酸石灰，雖使用良質磷礦石，然其分解率（水溶性磷酸分對於全磷酸分之100分率）僅達至93~94%，且含有4~5%遊離磷酸。此遊離磷酸在製造後數日，與餘留磷酸氫鈣或正磷酸鈣等徐徐反應，而生成二磷酸四氫鈣。故使用良質磷礦石時，過磷酸石灰在製造後數日，其分解率上升至96~97%，然製品中尚餘留1~2%遊離磷酸及0.5~1.0%不溶解性磷酸。

次述磷礦石中所含夾雜物受硫酸之分解。

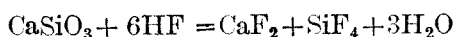
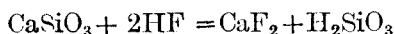
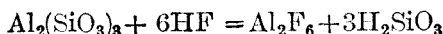
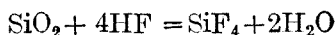
碳酸鈣受硫酸分解，生成硫酸鈣，而發生碳酸氣。



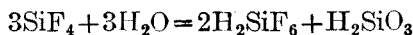
故碳酸鈣之消費量與硫酸量相當。然碳酸鈣比較磷酸鈣易於分解，有促進磷礦石分解之作用。且因發生碳酸氣，使製品成多孔性，便於發

散水分及其他氣體，而同時使製品之狀態良好。故磷礦石中有數%碳酸鈣之存在，反為有利，能使製造工程容易進行。

氟化鈣受硫酸分解，最初生成氟化氫。此氟化氫更與共存於礦石中之無水矽酸、矽酸鹽等作用而生成四氟化矽。

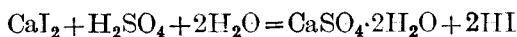


故氟化氫之消費量亦與硫酸量相當。然氟化氫之分解，並非完全進行，其中之一部分不受分解，又一部分分解而受過磷酸石灰所包裹，餘留於其中，又其他一部分變成氣體而揮發。如斯分為三部分而變化之比率，因磷礦石之種類而不同，其間無一定之關係。其中變成氣體而揮發之四氟化矽，有害及近隣，故用水吸收而除去之。四氟化矽被水吸收時，生成氫氟矽酸。

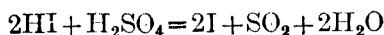


現今由氫氟矽酸製成矽氟化鈉、鉀及鎂等鹽類，供作殺蟲劑，玻璃着色劑，及水泥硬化劑等用。

碘化鈣受硫酸分解而生成碘化氫。



然碘化氫受反應之高溫，自身分解，或受硫酸分解而分離碘。



故如含有碘化合物之基利斯馬斯磷礦石受硫酸分解時，可見紫色碘氣之發生。

鐵化合物為磷礦石中最忌之夾雜物，成磷酸鐵、氧化鐵而存在，間有成為硫化鐵（硫鐵礦 pyrite 型）而存在者。磷酸鐵容易受硫酸分解，而成硫酸鐵，然硫酸鐵立刻與過磷酸石灰中之二磷酸四氫鈣作用，而復成磷酸鐵。又氧化鐵不易受硫酸分解，成原形態餘留於過磷酸石灰中，在貯藏中徐徐與二磷酸氫鈣作用，生成不溶性磷酸鐵及磷酸氫鈣。

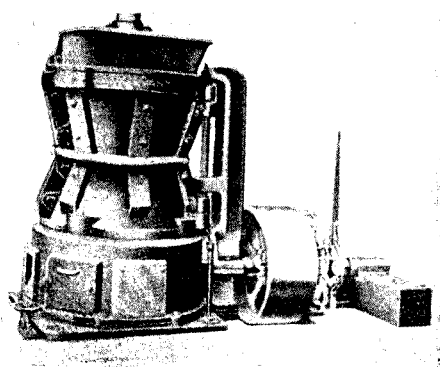
鋁化合物於磷礦石中成磷酸鋁、矽酸鋁等存在，磷酸鋁受硫酸分解，生成硫酸鋁。硫酸鋁雖容易與二磷酸四氫鈣反應，然不如硫酸鐵之生成不溶性磷酸鹽，生成水溶性三磷酸六氫鋁而存在於製品中。又矽酸鋁不受硫酸分解，依其原形態餘留於過磷酸石灰中，但此物與二磷酸四氫鈣極難反應，不如氧化鐵在貯藏中與二磷酸四氫鈣作用生成不溶性磷酸鹽。鋁化合物之性質雖類似鐵化合物，但對於過磷酸石灰則不然，無重要之影響。關於其他各點尚另詳述於後節「過磷酸石灰之貯藏」項中。

其他夾雜物如矽酸石灰、無水矽酸、有機物等，無重要之關係。又除上述之外，磷礦石尚含有種種夾雜物，然其量均甚微，無重要的關係。

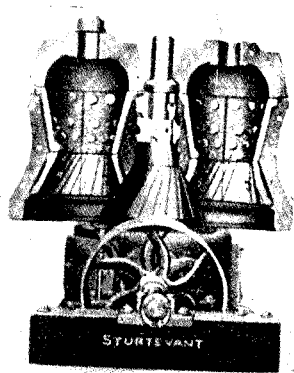
參酌以上諸反應，且詳悉磷礦石之完全分析時，則可計算分解磷礦石所需要硫酸量。然如前所述，在每次製造，須將磷礦石完全分析時，則手續煩鎖，實際上斷難實行。故祇分析其濕分，全磷酸、氧化鐵及氧化鋁、全石灰等，而以此等分析為基礎，大抵計算硫酸所要量，以此量為標準，在 2~3 不同條件之下，用小規模製造過磷酸石灰，由此實驗所得結

果，決定適當硫酸量，則較符實際。

次關於決定硫酸之濃度，如硫酸使用鉛室或塔製硫酸時，其濃度自有限定，通常濃度以  $52 \sim 53^\circ \text{Bé.}$  為最宜，又  $50 \sim 51^\circ \text{Bé.}$  之程度者亦可使用。硫酸濃度低時製品中餘留多量水分，故須使化成室之通風之良好，使於發散水分為要。由化成室所取出製品，含水分  $12 \sim 14\%$  程度者為普通。



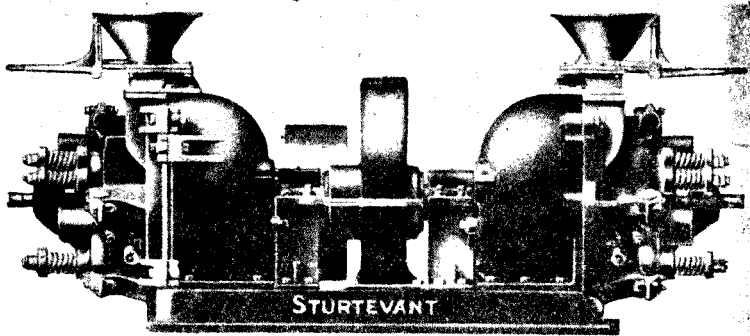
(a) 外觀



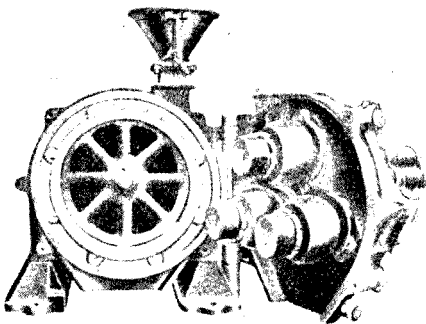
(b) 內部

第3圖 迴轉粗碎機

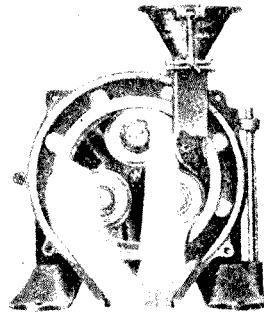
**2. 製造工程概要** 磷礦石必須先磨成細粉。粉碎分二段進行：第一段為粗碎，將大塊粗碎成小粒。粗碎機通常使用迴轉粗碎機 (rotary crusher)。迴轉粗碎機如第3圖所示，中心有附齒迴轉軸，其周圍有附齒外套。磷礦石鉸於此兩者間，依軸迴轉而受粗碎。第二段為粉碎，將小粒粉碎成細粉，對於此目的，通常使用環滾磨機 (ring-roll mill)。環滾磨機如第4圖所示，中心有3個滾子，而外附圓環圍繞之，滾子之迴轉方向與環同。磷礦石在環與滾間磨碎成細粉。



(a) 外觀



(b) 內部



(c) 內部

第 4 圖 複 式 環 滾 磨 機

磷礦石粉碎之程度頗為重要。粒度愈細，則硫酸愈易作用，尤以分解困難之磷礦石須充分細碎為要。然粉碎愈細，則費動力愈大，故其細碎程度自有限度。粉之大部分通過 60 眼標準篩，且其 60~70% 通過 100 眼標準篩之程度便可，而不必更細碎至此程度以上。粉碎之難易，因磷礦石及粉碎機之種類不同，而大有差異。粉碎所需動力，大概



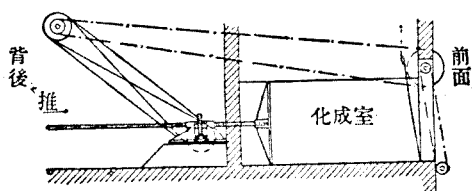
對於磷礦石一噸需要 7~8 K. W. H. 乃至 12~13 K. W. H. (昇降機、空氣分離器等在內)。

磷礦石經粉碎成粉,用空氣分離器 (air separator) 分離細份部分,而粗部分復還於粉碎機。

其次工程,乃用硫酸分解磷礦石粉。此工程在備有攪拌機之半球形鐵鍋(mixer) 中之,加入磷礦石及硫酸,攪拌及混合數十秒鐘。此時兩者互相反應而成糊狀,立刻由鍋底流於其下部化成室中。

化成室 (den) 為三合土所築成之大室,能容製品 40~45 噸。混合鍋一次之製品為 1 噸弱,故欲充滿化成室,須反復數十次混合工作,共需 2~3 小時。流入室中之糊狀物,在室中完成其大部分反應。固化成麵包狀多孔質之固形體,然後開室門而搬出之。室內製品,因反應熱,其溫度上升至 110~120°C.,故能發散相當量之水分,而使其狀態良好,

現今最盛用之掘鑿機 (excavator) 為斯汾斯加 (Svenska) 式,其構造如第 5 圖所示。由室後方徐徐押出製品,同時用室前



第 5 圖 斯汾斯加式押出機

面之迴轉刀,隨將製品削落,押出時間約需 1~1.5 小時。削落後用運搬機 (conveyer) 運搬製品,再經粉碎,堆積成大山形而貯藏之。在室中發散碳酸氣、四氟化矽及其他氣體、水分等。故室內須通風良好,留意不可飛散此等惡臭氣體於外部,同時須充分蒸發水分,而使押出製品之狀態良好為要。

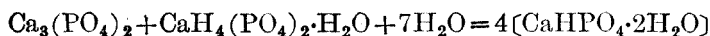
本來肥料之需要時期，每年分春秋兩季。然製造上在全年中毋使有閑忙之別，須時時依常態均勻進行工作。故過磷酸石灰之製造，須備有大倉庫，以便貯藏多量製品，一俟需要時期可以迅速送出多量製品，是為製造此業之慣例也。在需要時期，將堆積成山之貨品削落，經包裝然後送貨。

### 〔C〕 過磷酸石灰之貯藏

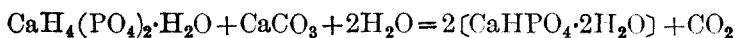
如前所述，過磷酸石灰須貯藏多量，俾需要時期，能迅速交貨，故其貯藏須相當留意。凡使用良質磷礦石，在適當條件所製成，及貯藏之過磷酸石灰，在出室後，其分解率達 93~94%，更貯藏數日，則上昇至 96~97%，此後雖經長期貯藏，通常無何等變化。然往往在貯藏中低減水溶性磷酸分之含有量，以致不能交貨。此稱為過磷酸石灰之復原 (retrogradation, Rückgang)，為製造工程中最宜注意之事項也。

過磷酸石灰復原之起因，一般認為基於次述數項。

(1) 對於磷礦石之硫酸量過少，而餘留正磷酸鈣於製品時。此時製品中之二磷酸四氫鈣與正磷酸鈣互相反應而生成磷酸氫鈣，低減水溶性磷酸分。

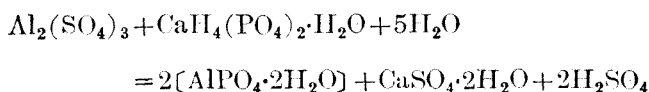
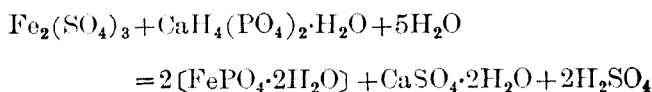


(2) 過磷酸石灰中混入石灰類（生石灰、消石灰、碳酸鈣、含氮石灰等）時。此時製品中二磷酸四氫鈣與石灰反應亦生成磷酸氫鈣。

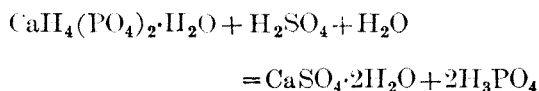


但(1)為製造條件不適當時，又(2)過磷酸石灰中混合含多量碳酸鈣之肥料如米糠等時所起，然此等起因均可視為特殊之例。

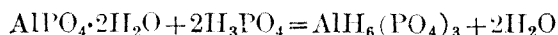
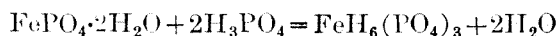
(3) 磷礦石含有多量鐵及鋁化合物 ( 氧化鐵及氧化鋁含 3% 以上 ) 時。此時鐵及鋁化合物受硫酸分解, 一旦變成硫酸鹽, 在貯藏中與二磷酸四氫鈣徐徐反應, 而再生成不溶解性磷酸鐵及鋁。



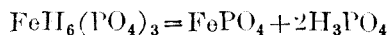
由如是反應所生成硫酸, 作用於二磷酸四氫鈣而生成遊離磷酸。



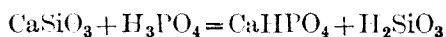
磷酸更與磷酸鐵及鋁反應再變成水溶性磷酸鐵及鋁。



然貯藏中起下示反應, 一旦既成水溶性之磷酸鐵及鋁再變成不溶解性磷酸鐵及鋁。



故過磷酸石灰既起復原, 其遊離磷酸之含有量必多。但製品中矽酸鈣含量多時, 起次示反應, 故雖起復原, 然未必一定含多量遊離磷酸。



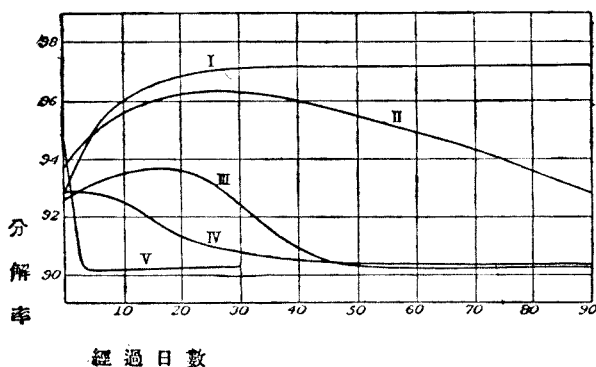
如斯磷礦石含有多量鐵及鋁化合物時，起復原的現象，故製造業者，不採用此種磷礦石。

過磷酸石灰之復原，雖為上述化學變化所惹起，然例如因多量過磷酸石灰堆積成山狀，亦可推想由物理的影響依其壓力能速進其復原。

據著者鈴木榮三郎氏及其他共同者之研究(工業化學雜誌昭 4, 32, 922; 昭 5, 33, 629, 1205; 昭 6, 34, 738; 昭 7, 35, 46, 390, 1023) 所得，發現復原的現象，完全依上述諸事項不同之原因而必誘起。即用某種磷礦石(例如：基利斯馬斯及拉撒)所製成過磷酸石灰，其製造及貯藏條件，依從來所推考各點而觀之，雖無不合，然仍必惹起復原的現象，且幾不起於冬期而必起於夏期。

過磷酸石灰堆積成山狀時 堆積山中之溫度，在貯藏 2~3 週間，比較堆積當時漸次上昇，而達至最高溫度後，則漸次降下。冬期最高溫度達 40°C。者甚稀，而夏期最高溫度常超過 60°C。故預料在此高溫度貯藏過磷酸石灰時，能惹起復原的現象，因此，以種種磷礦石而各用一種製成過磷酸石灰，在常溫及 60°C，經長時保存之，然後檢查其水溶性磷酸分低減之狀況。然一般在常溫保存者，並無何等變化，在高溫保存者中，使用基利斯馬斯及拉撒兩磷礦石所得過磷酸石灰之水溶性磷酸分，減低顯著，如使用摩洛哥、哥斯亞、沙化耶、扶羅利達等磷礦石者減低甚微，又如使用安俄路及馬加底亞之兩磷礦石者，幾不減低。故由是可知復原的現象，因磷礦石之種類不同，有顯著的差異。第 6 圖為使用基利斯馬斯磷礦石所得過磷酸石灰，在種種溫度保存時，其分解率減低之狀況曲線。

如下圖曲線，明白示復原的現象，依溫度之上昇而激增，大量肥料堆積成山狀時，堆積山中溫度之上昇愈甚，則復原程度愈深。

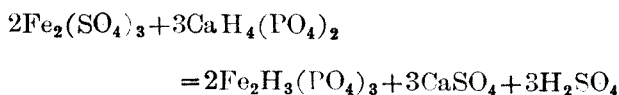


I 室溫, II 40°C., III 50°C., IV 60°C., V 100°C.

第 6 圖 以基利斯馬斯磷礦石造成過磷酸石灰在貯藏中所起分解率之變化

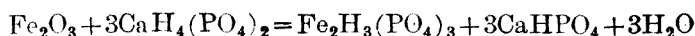
由上所述而觀之，可知過磷酸石灰之復原，非因其主成分之二磷酸四氫鈣與硫酸鈣間之化學的反應而起者，至為明瞭，而因磷礦石中所含夾雜物，尤以氧化鐵所致者也。

如前述磷礦石中之鐵化合物，大抵為磷酸鐵及氧化鐵之形態。磷酸鐵容易受硫酸所分解，在製造過磷酸石灰時，變成硫酸鐵。而硫酸鐵立刻與二磷酸四氫鈣作用，生成不溶性磷酸鐵。



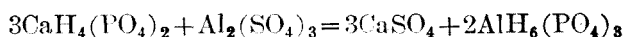
故以含磷酸鐵之磷礦石製造過磷酸石灰時，由化成室送出後，其分解率已立即減低，然在貯藏中，其水溶性磷酸分則不減低。

反之，氧化鐵不易受硫酸分解，依原狀態留存於過磷酸石灰中，在貯藏中與二磷酸四氫鈣徐徐反應，生成不溶解性之三磷酸三氫二鐵及磷酸氫鈣。



此反應為溫度之上昇所促進，故其分解率在 100°C. 經數日間，在 60°C. 經十數日達至最低。且所變成不溶解性磷酸量比較氧化鐵量頗多，此為尤值注意之事實也。

鋁化合物大抵成磷酸鋁及矽酸鋁，夾雜於磷礦石中。磷酸鋁與磷酸鐵相同，受硫酸分解而成硫酸鋁，然此物立刻與二磷酸四氫鈣反應，而生成水溶性三磷酸六氫鋁，故不如硫酸鐵之生成不溶解性磷酸鹽。



又矽酸鋁與氧化鐵相同，不易受硫酸分解而留存於製品中，然此物不易與二磷酸四氫鈣反應。故鋁化合物與鐵化合物不同，對於復原的現象，幾無關係。又氧化鋁依其形態（例如鐵鋁氧石 bauxite）如何，亦有與二磷酸四氫鈣反應，而生成不溶解性磷酸鹽者。



( $\text{Al}_2\text{O}_3$  少量時)



( $\text{Al}_2\text{O}_3$  多量時)

然此形態之氧化鋁與氧化鐵不同，易受硫酸分解，且上示反應，比較的容易進行，若鋁成此形態而存在磷礦石中，於製造過磷酸石灰時，大部分變成硫酸鋁，又縱使有一部分不受硫酸分解，然在製造時與二磷

酸四氫鈣已完結反應，故苟非特別夾雜多量鋁於磷礦石則無依原形態而殘留於製品中，結局無影響於復原的現象。

要之，如有氧化鐵夾雜磷礦石中，縱使含有少量，影響於過磷酸石灰之復原頗大，故從來所推想鐵及鋁化合物之含量在 3% 以下，幾無惹起復原的現象之見解，至為錯誤。

#### 〔D〕 過磷酸石灰之性狀

過磷酸石灰為灰白色乃至淡褐色之小粒狀粉末，其含有磷酸之大部分容易溶解於水，故為速效性磷酸質肥料。過磷酸石灰中溶解於水之主要的磷酸為二磷酸四氫鈣，除此之外，尚有多少遊離酸及由磷酸之氫一原子與鐵及鋁所取代之磷酸鐵及鋁等。又對於過磷酸石灰雖為少量，尚含有不溶解於水而溶解於檸檬酸銨溶液之磷酸及俱不溶於水與檸檬酸兩者之磷酸。屬於前者為磷酸之二氫原子與鈣、鐵及鋁等取代，例如磷酸氫鈣  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，屬於後者為磷酸之三氫原子與鈣、鐵、鋁等所取代，例如正磷酸鈣  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 。此等磷酸中溶解於水及檸檬酸銨溶液之磷酸，均易吸收而消化於植物，稱為有效磷酸 (available phosphoric acid)。

過磷酸石灰施用於土壤中，則與土壤中之鈣、鐵及鋁化合物反應，而變成水不溶性之磷酸鹽。然此磷酸鹽與磷礦石不同，容易溶解於植物之根酸。且在生成不溶性磷酸鹽之前，既溶解之磷酸鹽已廣布於土壤中，而發生效力。又磷酸能保持於土壤中，除吸收於植物以外者，並無流失而長久留存於其中。故經長年月日，連續施用磷酸質肥料於同一土壤中，往往發現磷酸之效力急激減退之現象。

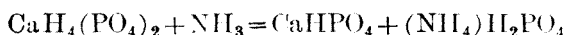
如前述過磷酸石灰與石灰類混合時，惹起復原的現象。故須避免過磷酸石灰與生石灰、消石灰、碳酸鈣、含氮石灰、木灰等混合或同時并用。

過磷酸石灰對於普通氣候非為吸濕性。然含多量遊離磷酸之過磷酸，則成吸濕性，尤於梅雨時節，其吸濕性頗著，故須留意此點。

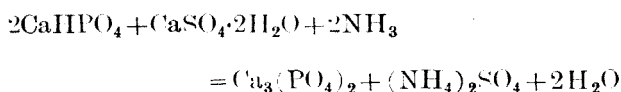
### 〔E〕 過磷酸石灰之氨化

利用過磷酸石灰之酸性，使吸收氨而與之化合，製成含有磷酸及氨兩者之肥料，以節省固定氮所需要硫酸量之計劃，在美國盛行之。

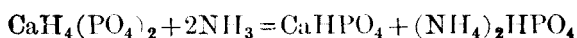
由氨化所得製品之組成，依氨化程度及其條件如何而各異，過磷酸石灰中之二磷酸四氫鈣，受還元作用，則生成正磷酸鈣及磷酸氫鈣，同時生成磷酸銨及硫酸銨等。其法：以氨中和過磷酸石灰之遊離磷酸後，對於水溶性磷酸( $P_2O_5$ ) 1 mol，加氨 1 mol 以下（製品之氮含量 2% 以下），則起



反應，而生成磷酸氫鈣及磷酸二氫銨。然更增加氨量，對於水溶性磷酸加氨 1 mol 以上（製品中之氮含量 2~6%），且如急激通氨，而不調節溫度及水分時，在 70~90 C.，起



反應，而生成正磷酸鈣及硫酸銨等。若此時保持低溫度，及抑制水分之發散，則起





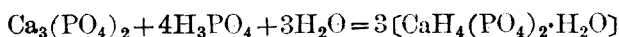
反應，而生成磷酸氫鈣。

要之，因加氨於過磷酸石灰而使水溶性磷酸分成不溶性，故此法尚難立刻採用。

## 第二節 重過磷酸石灰

(Double superphosphate; Doppelsuperphosphat)

當製造過磷酸石灰時，用磷酸代硫酸分解磷礦石，則依如次

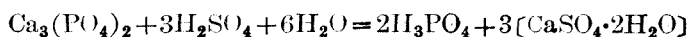


反應式，明白所示，生成主成分不含硫酸鈣而為二磷酸四氫鈣所成之製品。如斯所製成過磷酸石灰，通常含水溶性磷酸 40~45%，一般稱為重過磷酸石灰（美國稱之為三重磷酸石灰 triple superphosphate）。此時，如不使用磷酸之一種酸類，而使用磷酸與硫酸兩種之混酸時，則依此兩種酸類之比率如何，當可製得位於普通過磷酸石灰與重過磷酸石灰之中間種種品質之過磷酸石灰。

### 〔A〕 磷酸之製造法

欲製造重過磷酸石灰，必須先製造磷酸。而磷酸製造法有濕式法與乾式法兩種。

**1. 濕式磷酸製造法** 磷礦石中約加其 1.5 倍量鉛室硫酸而分解之，則生成磷酸及硫酸鈣（石膏），濾之，則可製得磷酸。



然此時所得石膏，易成無晶形泥狀，難與磷酸分離，故此方法久未獲工業的成功。如磷礦石品質惡劣，不堪使用於直接製造過磷酸石灰，

而能以廉價獲得時，雖不在此例，然一般依上述方法所得石膏之製品，不能獲利，是以磷酸之生產費昂貴，經濟上不合採算。尤其是磷礦石之仰給他國供給者，必須留意製成優良的石膏製品方可。

其法如次：以數倍量稀磷酸（在前次工作所得石膏洗液）稀釋硫酸，加於磷礦石粉，在加熱下分解後，移於結晶槽徐徐冷卻。此時使有充分餘裕生成石膏晶體，濾過而分離磷酸。如斯所得磷酸液，含有磷酸（ $P_2O_5$ ）25~30% 程度，更用適當方法濃縮，使成含磷酸 40~45% 程度之濃度，供作重磷酸石灰之製造用。又經濾過所得石膏中，尚附着多量磷酸液，用稀薄磷酸液洗滌，以其洗液含磷酸 15~17% 程度者，供分解用硫酸之稀釋，以其濃度更低者，供再次石膏之洗滌。石膏經稀磷酸洗滌數次，更用清水充分洗滌，次乾燥而成製品。

此方法之製造工程非為連續的，故需相當大規模的設備。將此法更加改良，而使成連續的工程，節省濾過工程而用傾瀉對流法者，為多兒式（Dorr system）磷酸製造法。美國頗盛行之，為今日最優秀之濕式磷酸製造法也。

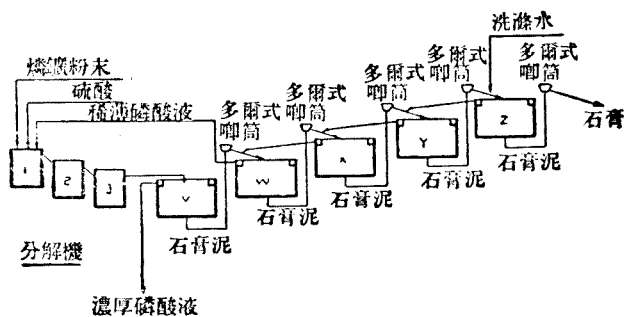
**2. 多兒式磷酸製造法** 先將磷礦石粉碎成通過 80~90 眼篩之大度，最近此操作內裏敷 silex block 之圓筒型磨機（tube mill）而在 12~15%  $P_2O_5$  之磷酸液中施行粉碎工程。次經粉碎之磷礦粉與磷酸液移於分離機，比較 80 篩眼小的磷酸粉與磷酸液由分離機流出，而送至分解機。比較 80 篩眼大的磷礦粉用齒棒扒出，而再送於粉碎機。

分解機連結數個而使用。由分解機所得磷礦粉與磷酸液之混合物（此物含有二磷酸四氫鈣、磷酸氫鈣、未分解之磷礦粉及磷酸等），入

第一分解機，加適量 53° 或 60°Bé. 硫酸於此機中，此混合物順次通過數個分解機間，而完全分解成磷酸及石膏，次移於多兒式增濃器 (Dorr thickner)。

多兒式增濃器為連結數個成直列而使用。磷酸液與石膏依傾瀉法分離，其法，送磷酸液與石膏之混合物至第一增濃器，先將石膏沈降，使磷酸液成清澄後，則此液徐徐溢出而成製品 (含 20~22%  $P_2O_5$ )。他方面由沈降所得石膏用齒棒徐徐扒成一堆，由多兒式唧筒送至第二增濃器。在此器之石膏混合，由第三增濃器所溢出洗滌液而洗滌石膏。洗液由第二增濃器溢出而供作磷礦石之粉碎或分解用硫酸之稀釋。殘留於此器中之石膏，又與第一增濃器相同，沈積於器底，用齒棒扒出，而送至第三增濃器。如是石膏漸次受洗滌而除去其附着磷酸，直至最後增濃器，用清水完全洗滌而排出。

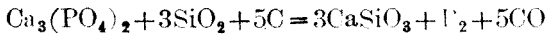
如上述全部工程均連續進行，且磷酸與石膏之分離，利用對流傾瀉法，故其工作簡易，且損失甚少，而收回率亦高。第 7 圖為多兒式磷酸製造法之系統圖。



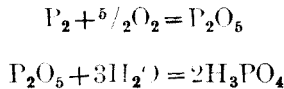
第 7 圖 多兒式磷酸製造法之系統圖

如斯所得磷酸液之濃度不甚高，更濃縮而使成 40~45%  $P_2O_5$  磷酸液，供作重磷酸石灰用。其濃縮器有備加熱用蛇管之鉛裏槽，或配列成階段式(cascade)之鉛裏鍋，或回轉式圓筒濃縮器等各種型式。

**3. 乾式磷酸製造法** 乾式法製造磷酸，不外為電爐製造磷法之延長。混合適量砂石及焦煤於磷礦石，在電爐之高熱還元，則磷成氣體而揮發。



製造磷時，將氣化所得磷氣體導入水中而凝固之，然製造磷酸時，送適量空氣及水蒸氣於氣化所得磷氣體中，使磷氧化成無水磷酸，同時與水化合成磷酸液而凝縮之。



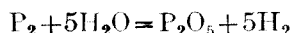
但在工業方面，不必另導入所水量，祇供給最初含於原料及氧化所需空氣中之濕分以代之便可。

此法最重要之點，為磷酸（霧狀）之採集，對於此目的利用電收塵器(cottrell treater)。如斯所採集磷酸之濃度含 85%  $H_3PO_4$  以上，故節省如濕式法磷酸液之濃縮工程。且由是所得磷酸之純度甚高。然此法能否工業的實行，專視乎磷之氣化所需電力費如何而決定。通常製造 1 噸  $P_2O_5$ ，需要 8000 K. W. H. 程度之電力。由理論上計算，其所需要熱量，固然比較上記電力相差甚低，故將來當能減低電力量至相當程度，又現亦有考究使用比較電力廉價之重油或煤氣加熱方法。又有研究裝入鉀質原料為熔劑之材料，以圖磷酸之製造與鉀之收回同時並

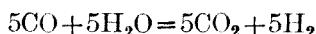
行，而減低其生產費。

依乾式法最初製造磷酸之工廠，爲美國費第拉兒磷公司 (Federal Phosphorus Co.)，現今年產額爲 30,000 噸  $P_2O_5$ ，供作種種磷酸鹽之製造。又法國之仇爾斯磷酸公司 (Societe de Phosphates Tunisien) 及德國之 I. G. 染料工業公司等，亦依此法製造磷酸，供作肥料之製造。以熔礦爐代電爐製造磷酸方法，有美國維克多化學公司 (Victor Chemical Works) 及科內特磷礦公司 (Coronet Phosphate Co.) 之兩所。

4. **利爾仁洛法** (Liljenroth) 如前述依乾式法製造磷酸時，電力消費浩大，如欲實行於工業的製造時，須有廉價電力之供給爲條件。然磷之氧化，以水蒸氣代空氣時，如次式所示，生成磷酸，同時副產氫。



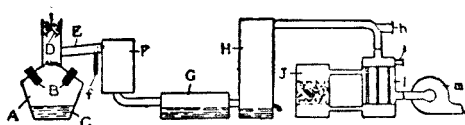
又與磷同時生成之一氧化碳，亦受水蒸氣氧化，而生成碳酸氣及氫。



故依此方法完全收集氫時，對於磷酸 1 mol，則得氫 10 mol。換言之，對於磷酸 ( $P_2O_5$ )，1 噸之製造，能副產氫 1,580  $m^3$ 。今假定生成氫 1  $m^3$  需要電力 6 K. W. H.，則製造氫 1,580  $m^3$  需要 9,480 K. W. H.。故若能完全收回氫時，則以其電力費可抵銷磷酸製造所需者而有餘。即可不需電力費而製成磷酸，此爲利爾仁洛氏磷酸製造之主旨。

第 8 圖所示，爲利爾仁洛法之概要。A 爲電爐，氣化所得磷氣及由此爐所發生一氧化碳，從 B 逸出，經 f 導入過熱水蒸氣，同時送入觸媒爐 F。磷在觸媒爐 F 受氧化而成磷酸。如使用金屬鎳爲觸媒時，保持約 600°C.，如使用輕石，燒黏土 (schamotte) 爲觸媒時，約保持 1000°C.，而

祇以反應熱亦能充分維持此等溫度。然在此高溫度，一氧化碳不受氧化。次導反應生成物於冷卻器 *G* 及



第 8 圖

分離塔 *H*，在此將磷酸液分離而收回，祇餘一氧化碳及氫兩者逸出。故從 *i* 再添加水蒸氣，經熱交換器 *I* 送於觸媒爐 *J*。在觸媒爐 *J*，一氧化碳受氧化而成碳酸氣及氫。此處所用觸媒之主體為鐵所成，保持其溫度  $400^{\circ}\text{C}$ . 前後。由觸媒爐所逸出氣體之主成分為碳酸氣及氫，此氣體經熱交換器 *I*，而用送風機送出。如斯可由氫與碳酸氣所成混合氣體中分離氫。此例在其他工業甚多，故此處不詳述。

本法依理論的着想，雖為興味極深的方法，然工業上尚未充分成功。此法最困難之點，為磷之氧化，雖使用適量水蒸氣，仍不能完全進行。故氧化時，須使用過量水蒸氣，然則由採集所得磷酸液必甚稀。又副產所得氫中，能混存相當磷化合物者，亦為意料中事。如利用此種不純氫於氨之合成時，磷化合物為其觸媒最忌毒素之一也。

### 〔B〕 重過磷酸石灰之製造及其性質

重過磷酸石灰之製造法，與普通過磷酸石灰之製造法無大差異。由製造普通過磷酸石灰所生成石膏，能吸取結晶水，而使製品之狀態極為良好。然製造重過磷酸石灰時則不然，無此現象，故其製品之狀態惡劣。如欲補救此種缺點，製造時加熱製造用之磷酸，或製造後送其製品至如迴轉式圓筒型乾燥機乾燥之。

又重過磷酸石灰之性質，與普通過磷酸石灰者無大差異。然因重磷

酸石灰之品質甚高，故利於其包裝、運搬等甚大。

### 第三節 托馬斯磷肥

(Thomas meal; Thomasmehl)

托馬斯磷肥，為依托馬斯及斯密斯法 (Thomas & Smith)，由含磷銑鐵製鋼鐵時所生成礦滓，經粉碎所製成者，通常含磷酸 17~18%。

托馬斯礦滓為暗褐色重塊，其成分如次：

$P_2O_5$	15~20%	FeO 及 $Fe_2O_3$	12~16%
CaO	40~50%	MnO	5~10%
$SiO_2$	5~10%	MgO	2~3%

托馬斯礦滓中之磷酸，與鈣結合成二磷酸四鈣 ( $Ca_4P_2O_9 = P_2O_5 \cdot 4CaO$ ) 之形態。此物不溶解於水，然成微細粉時，則溶解於檸檬酸銨溶液或 2% 檸檬酸溶液等，而被植物吸收消化。通常碎成細粉，至其 80% 能通過 100 眼標準篩程度，然後銷售於市場。

托馬斯磷肥盛用於歐洲大陸方面。

因托馬斯磷肥盛用為磷質肥料，故欲與製鐵事業無關係，由人工製造類似此種肥料，而有種種提議。然此等提議中，現仍稍有繼續生產者，為萊那尼亞磷肥，其他多數不過屬於一種提議，而無實際的生產。

1. 磷酸四鈣或矽磷酸鈣 欲製成與托馬斯磷肥同一之主成分，將磷礦石與石灰或矽酸鈣加熱熔融所製成即得。

2. 窩爾忒斯 (Wolters) 磷肥 混合酸性硫酸鈉、碳酸鈣、矽、焦煤

等於磷礦石，加熱所製成者，含磷酸約 18%。

3. 韋堡 (Wiborg) 磷肥 磷礦石與蘇打灰在  $900 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ . 灼熱所製成者，其主要的成分為  $(\text{CaO})_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ ，含磷酸約 27%。

4. 萊那尼亞 (Rhenania) 磷肥 混合石灰石、矽酸鹼等於磷礦石，在  $1200 \sim 1300^{\circ}\text{C}$ . 灼熱而製成者也。使用含鉀之響岩 (phonolith) 或白榴子石 (leucite) 等作矽酸鹼，故其製品含有 15~25% 之磷酸及 8% 之鉀。

5. 克奴布 (Knoop) 磷肥 磷礦石與矽酸鹼及鹼類，或磷礦石與矽酸鹼及矽石灼熱熔融至白熱所製成者也。

6. 哈斯拉客 (Hasslacher) 磷肥 混合硫酸鹼及碳素於磷礦石，熔融所製成者也。

#### 第四節 沈澱磷酸鈣

(Precipitated phosphate; Precipitatphosphat)

沈澱磷酸鈣，最初為製膠工業之副產物，現今用副產鹽酸（由過剩鹽酸處理法所得）分解磷礦石，使一旦成為磷酸溶液，次加石灰，再使磷酸沈澱，濾過，乾燥而成製品。此物為白色粉，其主成分為磷酸氫鈣，通常含磷酸 40%。此磷酸鹽不溶解於水而容易溶解於檸檬酸銨溶液，故能吸收而消化於植物。



## 第四章 鉀質肥料

(Potassic fertilizer; Kali-Düngemittel)

植物葉表之表皮直下之組織中，含鉀量最多，對於澱粉糖類等之光化學的合成，及其移動有特殊關係。

昔時用作鉀質肥料者，為草木灰，然現今多使用由天然鉀鹽，經收回精製等工程所得硫酸鉀、氯化鉀等。而此等工業之世界的中心地為德國之斯塔斯孚特(Stassfurt)，占世界鉀鹽生產額( $K_2O$ 年產額約 200 萬噸)之四分之三。此外天然鉀鹽亦產於法國之亞爾薩斯地方及西班牙、美國等。

如上述，鉀鹽之生產，幾為德國獨占之狀態，故各國尤其在歐洲大戰時，均努力於由種種工業收回副產鉀，或由含天然鉀岩石中分離鉀等，以圖獲得鉀之生產，然終無成績可觀。諒今後德國、法國等天然鉀鹽，仍視為最重要鉀之資源。

### 第一節 斯塔斯孚特之鉀工業

1. 鉀礦床之概況 斯塔斯孚特近於坡得 (Bode) 河岸之馬克得堡 (Magdeburg)，此地自古有鹹泉之湧出，往時曾由鹹泉製造食鹽。十九世紀初，發見此地有岩鹽層而施行試掘，至同世紀之後半期，發見鉀鹽藏於岩鹽間，始實行採掘，其採掘量隨需求量而激增，遂成世界的鉀鹽供給地。

斯塔斯孚特岩鹽層，厚達 2,500 ft.，其形態大抵區別為四種。

(1)岩鹽及無水石膏 (anhydride)層 此層為岩鹽層與薄無水石膏層成帶狀而互相重疊，全體層厚，因地方而頗異，在斯塔斯孚特之中心地，達 2,000 ft. 云。因岩鹽與無水石膏能機械的分離，故可獲極純粹之岩鹽。此層現進行採掘中。

(2)雜鹵石 (polyhalite) 層 是為第二層，為岩鹽與含其母液之各種鹽類互相混合所形成，此等鹽類中含最多量者為雜鹵石 ( $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )。此層厚達 200 英尺，其平均組成如次。現無採掘此層者。

岩 鹽	91%	雜 鹵 石	$6\frac{2}{3}\%$
無 水 石 膏	$2\frac{1}{3}\%$	氯 化 鎂	$1\frac{1}{2}\%$

(3)硫酸鎂石 (kieserite) 層 是為第三層，為硫酸鎂石 ( $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 之白色層成帶狀而夾於岩鹽中，其厚度約達 200 ft.，其平均組成如次。此層亦與上層同，現亦無採掘者。

岩 鹽	65%	硫 酸 鎂 石	17%
光 鹵 石	13%	氯 鎂 石 (bischofite)	3%
無 水 石 膏	2%	( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	

(4)光鹵石 (carnallite) 層 此層為重要之鉀層，其主成分為岩鹽及光鹵石 ( $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )，層厚達 140 ft. 平均組成如次。

光 鹵 石	55%	岩 鹽	25%
硫 酸 鎂 石	16%	其 他	4%

但此層之組成因地方而不同，大抵為硫酸鎂石及光鹵石之一部分被鉀瀉鹽 (kainite  $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$  或  $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$ ) 或硫酸鉀鎂礦 (s. hönite  $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ ) 等所取代者，或有氯化鎂完全被水洗去，而祇留存鉀石鹽 (sylvine  $KCl$ ) 者等，其組成不一。

鉀鹽由此層採掘，存在地下 1,200 ~ 3,500 ft. 之地點，用豎坑掘至此地點，以電力穿孔機鑿孔，充填火藥，不斷爆炸而採掘之。採掘所得之一部分祇經粉碎，便可銷售為鉀肥料 (Manure salt, 含  $K_2O$  量 20 ~ 40%)。其他運至提取工廠，供作氯化鉀及硫酸鉀之製造。

預測斯塔斯孚特鉀鹽之埋藏量為 100 億噸。以現在情形論，每年採掘 1,000 萬噸程度，則可敷 1000 年之採掘。此等鉀鹽之採掘及銷售，由德國鉀合同協會 (Kali Syndicate) 統制。

關於如斯廣大鉀礦床之成因說有種種，然最可信者如次。即此地古代為海洋，因土地隆起，與外洋分離。當時北歐為熱帶的氣候，此海水蒸發旺盛，沈積其鹽類，同時因土地隆起，而成為陸地，遂形成礦床。故其鹽類因溶解度之大小規則的依次沈積。先沈積溶解度最少之石膏，次為岩鹽，最後為鉀及其他鹽類。

2. 由光鹵石製造氯化鉀 製造氯化鉀所使用最普通之原礦，為粗光鹵石，茲舉示其成分之一例如次：

KCl	15.7%	CaCl <sub>2</sub>	0.3%
NaCl	21.5	MgSO <sub>4</sub>	13.0
MgCl <sub>2</sub>	21.3	不溶解物	2.0
水分	26.2		

由如上所示組成之粗光鹵石分離氯化鉀之方法，乃根據次述理論。光鹵石於水存在時為不安定物，在低溫度分解成極少氯化鉀之結晶漿及少量氯化鎂溶液。次加熱溶液，則氯化鉀之溶解量漸次增加。此溶液經冷卻，則氯化鉀析出大形晶體。此時母液中  $MgCl_2/KCl$  之比率不超過 3 之範圍時，析出純粹氯化鉀，如超過此比率時，析出光鹵石。

含於光鹵石之不純物中，在加熱狀態氯化鈉，於氯化鎂溶液中，比較氯化鉀為不溶解性，故能由此溶液除去之。又硫酸鎂石 ( $MgSO_4 \cdot H_2O$ ) 依其原形態為頗不溶解性。然受熱時，於純水中成瀉鹽 (Epsom salt,  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ )，而變為溶性。惟氯化鎂存在時，能阻止硫酸鎂石成瀉鹽，故不甚溶解。其他不純物含量甚少，無大影響。

實際工業上所採用製造法如次：用粗碎機及粉碎機粉碎粗光鹵石成粗粒狀，送至溶解槽。溶解槽為長形，長約 10~30 m.，沿其長邊備有適當攪拌器（圓筒篩或桶形）。粉碎後裝入槽之一端，以攪拌器送至他端。溶解液依光鹵石移動，同一或反對方向流去，而同時施行提取工程。此溶解液不使用新鮮水，而使用前回工作中溶解所得殘渣之洗滌液，與析出氯化鉀或光鹵石（人造）所得母液，兩者適量配合所成溶液。又此方法在加熱中（幾成煮沸狀態）施行提取，預先加熱溶解液，送至溶解槽，通蒸氣，或備適當蒸氣蛇管以間接加熱。由溶解槽所得提取液，先移於沈澱槽，靜置 1~2 小時，使成清澄。此時注加少量石灰乳，則稍起氧化鎂沈澱，同時因泥漿亦起沈澱，故能短縮清澄所需時間。清澄液用虹吸管流至結晶槽，冷卻 2~3 日，使析出氯化鉀晶體而分離之。但此時溶液中氯化鉀之 80% 析出結晶，其餘 20% 留存於母液中。更蒸

發母液至濃厚，冷卻，則溶液中之氯化鉀成光鹵石（人造）形而析出。分離此物後，依處理粗光鹵石同一方法，再溶解而分離氯化鉀。由溶解槽排出提取所得氯化鉀之餘滓，用水洗滌後，本可廢棄，惟大抵供作填埋原礦床被採掘所餘留之空位。又提取所得殘滓之洗滌液及分離氯化鉀或光鹵石晶體所得母液，如前述供作粗光鹵石之溶解。

依上記方法所得氯化鉀晶體，尚夾雜多量氯化鈉、氯化鎂等，其純度僅為 60~70%，故須精製之。其精製法乃以水洗滌晶體，而根據氯化鉀之溶解度在低溫比氯化鈉及氯化鎂者較小，及此等鹽類溶解於水時，溫度降下甚低（有時降至 10°C.，冬期往往降至冰點）等之兩事實。其法，裝入上記晶體於備有假格底板之鐵槽，從上注加水（或使用前回經一次洗滌所得洗液）以洗滌之。晶體經洗滌後，含 7~9% 水分用離心分離機除去水分至 5%，次加熱乾燥，粉碎後包裝（麻袋裝 100 kg.）成製品。茲將製品分析例舉示如次。但表中 I 為通常 56% K<sub>2</sub>O，II 為 61% K<sub>2</sub>O 者也。

### 3. 由鉀瀉鹽製造硫酸鉀 硫酸

鉀如後節所述，大抵依氯化鉀與硫酸之複分解而製造，但間有以鉀瀉鹽為原料而製造之。

由鉀瀉鹽製造硫酸鉀法，須造成中間物硫酸鉀、鎂(K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·MgSO<sub>4</sub>·

	I	II
KCl	89.78%	96.5%
NaCl	8.10	2.0
MgCl <sub>2</sub>	0.10	0.2
MgSO <sub>4</sub>	0.33	0.2
CaSO <sub>4</sub>	0.27	0.3
不溶解分	0.32	0.2
H <sub>2</sub> O	1.10	0.6

6H<sub>2</sub>O，或稱為人造硫酸鉀鎂礦。但天然於斯塔斯孚特亦產出與此相同成分之礦石），然此方法之製造費不廉，故現今以硫酸鉀鎂直接售為

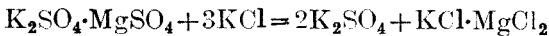
肥料。

由鉀瀉鹽製造硫酸鉀鎂之方法，有多種專利。茲舉其一例 Borsche 及 Brünjes 兩氏之專利 (D. R. P. 10,642; 10,701 11,028; 12,875; 17,795)敘述如次。以鉀瀉鹽冷飽和溶液在 80°C. 提取新鉀瀉鹽礦石，提取所得溶液 (比重 1.337)，經清澄，冷卻，則析出硫酸鉀鎂礦晶體。其母液含多量鎂、鈉及鉀等氯化物，故由光鹵石製造氯化鉀時，加此液於其提取液中。聞此方法已實施於大規模工業的製造云。

依此方法所得人造硫酸鉀鎂礦，如前述多數直接供作肥料用，茲舉示其分析例如次：

K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	48~52%	NaCl	1~5%
MgSO <sub>4</sub>	32~36	CaSO <sub>4</sub>	0.2~5
H <sub>2</sub> O	3~12		

次由硫酸鉀鎂礦製造硫酸鉀法，為注加熱硫酸鉀鎂礦溶液於乾氯化鉀便可。此時依次示反應，氯化鉀立刻溶解於溶液，而分離硫酸鉀。



在工業的製造時，硫酸鉀鎂礦溶液，須使用上記方程式所示之 2 倍量。故製造所使用硫酸鉀鎂礦之半量，留存於溶液中，而受損失。由上所得硫酸鉀，以離心分離機分離其母液。此時如溫度降至 40°C. 以下，則依序漸次析出氯化鉀、硫酸鉀鎂礦及光鹵石，以致製品不純。

此等製造法之生產費均為不廉，蓋因製造時，生成多量含原礦石之母液而受損失故也。故更濃縮其母液，使成晶體，供作種種肥料用鉀鹽之製造。

4. 由氯化鉀及硫酸製造硫酸鉀 由氯化鉀及硫酸製造硫酸鉀之方法，與由食鹽及硫酸製造芒硝及鹽酸略同。茲不詳述於此。

硫酸鉀為白色結晶(間有帶多少灰白色乃至褐色者)，通常含  $K_2O$  48%。

5. 副產物 在斯塔斯孚特又有製造鉀工業之副產物如瀉鹽 (Epsom salt  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ )，芒硝 (Glauber salt  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ )，氯化鎂、硼酸、溴素等，茲從略。

## 第二節 其他天然鉀鹽

1. 亞爾薩斯 (Alsace) 之鉀礦床 法國亞爾薩斯為次於斯塔斯孚特鉀鹽之產地，其中心為牟爾茲 (Muhlhouse)。在此世紀之初，已在此地發見有廣大鉀礦床，直至世界大戰後，亞爾薩斯復歸法國所有始行開發之。

鉀礦床由兩層所成，上層厚 3 ft.，下層厚 16.5 ft.，存在地下 2,000 ~ 3,000 ft. 之深度，推測其埋藏量為 3 億噸。其主要的成分為 silvinito (為岩鹽、鉀瀉鹽、鉀石鹽 (sylvine) 之混合物)，平均含有 17%  $K_2O$ ，其品質優於斯塔斯孚特者。

由原礦石容易收回氯化鉀。其法，裝入適當粉碎所得原礦石於溶解槽，在  $105 \sim 110^\circ C$ . 以飽和食鹽溶液溶解之。溶液冷至  $70^\circ C$ .，沈澱黏土及其他不溶解物而除去之，移清澄液 (約含  $KCl$  37%) 於結晶槽，冷卻 2 ~ 3 日。析出夾雜少量黏土之氯化鈉於結晶槽底部，而氯化鉀 (95 ~ 98% 純度) 於其壁部，取出，乾燥後則成製品。又如提取液冷至  $90^\circ C$ .，

不起溷濁而成清澄溶液時，立刻移此液於結晶槽，不斷攪拌放置一晝夜，則生成白色透明氯化鉀晶體。依此法所得製品之純度為 85~90%。

**2. 西班牙之天然鉀鹽** 自古西班牙東北部卡多那 (Cardona) 已發見有岩鹽產地，離此地不遠之蘇里亞 (Suria) 地方，亦發見鉀礦床，現進行採掘中，其產量頗多。

礦床位於巴塞羅那 (Barcelona) 州及其西隣費里塔 (Ferida) 州間，其中心地為上記蘇里亞。其組成為光鹵石及 silvinit 等，據某報告，有氯化鉀含量為 20% 之層，厚 70 ft.，及同 90% 之層，厚 33 ft. 等云。

**3. 其他地方** 除以上諸地之外，加里西亞、荷蘭、祕魯、俄羅斯、摩洛哥、西西里、意大利、加拿大、波蘭、美國泰克薩斯州等亦有鉀礦床之存在，然均尚未充分採掘。

**4. 美國之天然鉀鹽** 沿美國加利福尼亞 (California) 州西南部西拉內華達 (Sierra Nevada) 山脈有數乾湖，及時節的乾湖。沙黎斯湖盆地 (Serales Lake) 亦為其中之一，其底部一帶，有白色結晶鹽類，故名為湖鹽 (lake)。此盆地之東西廣約 8~10 哩，南北約 20~25 哩。其底部結晶鹽類之面積約 12 平方哩，合計埋藏於地中而不露於表面之部分，約 25 平方哩。結晶層厚為 60~75 ft.，富於多孔質，鹹水自由流動於其孔隙。此層之上部 15~20 ft. 為岩鹽，含 90% 氯化鈉。其下部除氯化鈉之外，尚含有相當量芒硝及天然酸性碳酸鈉 ( $\text{Trona } \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )。此等結晶層之鉀含量，甚為不規則，平均含有 5% KCl。然鉀之收回，非使用此等晶體，而使用充滿於晶體孔隙間之鹹水，此鹹水之鉀含量平均為 4% KCl。鹹水中除氯化鈉之外，尚含有氯化鉀及



多量硼砂，碳酸鈉及少量硫酸鈉，更有少量鎂化合物及其他不純物等。鹹水最初用唧筒汲入貯藏槽，經預熱器，不絕預熱，同時送入真空蒸發罐。此罐為三效式。在濃縮工程中析出氯化鈉、碳酸鈉、硫酸鈉等，在 90 至 95°C. 分離此等鹽類後，送其母液於結晶槽，以冷凍機冷至 4.5°C.，則析出 90% 氯化鉀之晶體。分離此晶體後，再冷至 -1°C. 時，則析出所餘 10% 氯化鉀及硼砂晶體。氯化鉀晶體在離心分離機中洗滌後，則成製品。又以冷水處理氯化鉀與硼砂之混合晶體，溶解氯化鉀而除去之，然後再結晶使分離純粹硼砂。

在沙黎斯湖，鉀之製造，有美國天然酸性碳酸鈉公司 (American Trona Co.) 及其他公司一所，其中一部分製品，稱為 Troda kali，保證  $K_2O$  含量為 61%。

除以上之外，在美國散布於內華達及攸塔 (Utah) 之鹼湖，亦產出鉀鹽。

### 第三節 由副產鉀及鉀礦石分離鉀

如前述鉀工業久為德國所獨占，幾供給全世界之需求。在世界大戰時，供給來源杜絕，各國均受大打擊，因此力行探求鉀之資源，而研究種種副產鉀之收回，並由鉀礦石分離鉀等方法。然多數不得成功，或祇得特殊者充作局部的需要而已。茲簡單敘述種種鉀之資源如次。

1. 由海草灰 (Kelp) 收回鉀 由海草灰製造碘素時，生成氯化鉀為副產物。其法，用水提取海草灰，蒸發濃縮其提取液，最初析出品體之主要成分為氯化鈉、硫酸鈉等，次析出者為氯化鉀所成，最後留存含碘

化鉀之母液。如斯由分離所得氯化鉀供作鉀工業用原料及肥料，又以氯處理含碘化鉀之母液，則製成碘素。

此工業盛行於蘇格蘭、挪威、西班牙、日本等，在斯塔斯孚特之鉀工業未勃興以前，為最重要之鉀工業也。然此後此工業漸次衰落，尤其是自智利國由硝石工業副產碘以來，其衰落更甚。

對於此方面最有興味之研究，為世界大戰中美國加利福尼亞州之 Hercules Powder 公司所研究，依醱酵法處理海草，此方法除製成碘素及氯化鉀之外，又能製成木酮及其他有機溶劑，然惜未獲工業的成功，而於數年後則中止試驗。

**2. 水泥窯及高爐灰塵** 由水泥(士敏土)燒窯及製鐵高爐所發生灰塵(dust)中，含有數%乃至十數%之  $K_2O$  (其半數能溶解於水)。故用 Cottrell 收塵器收集此灰塵，一則可防止灰塵飛散於周圍，二則可供作肥料用。又有由此種灰塵中製造氯化鉀之研究，然此種研究諒不能成功。又欲增加鉀之收集率，有加食鹽於製料之研究，然實際上尚未採用。

**3. 由糖蜜收回鉀** 醱酵糖蜜以製造酒精後，所得廢液中，含有相當鉀量。用適當爐濃縮此廢液，再灰化所得殘渣，用水提取，則可收回鉀鹽(多數成碳酸鉀)。

**4. 由草木灰收回鉀** 草木灰(尤其是木灰)中之鉀分，亦可用水提取，蒸發濃縮其提取液，再經乾燥，焙燒，則可收回碳酸鉀。但蕒、甘蔗或其他雜草類，因含多量矽酸分，故其鉀分之收回困難。

依此法製造鉀鹽，在斯塔斯孚特之鉀工業未勃興以前，與海草灰

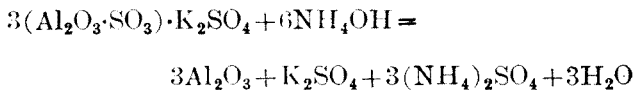
收回鉀法相同，頗為盛行。

**5. 由苦汁收回鉀** 製造食鹽時，由食鹽晶體分離所得母液（即苦汁），中含有鉀（大抵成爲氯化鉀），故由此苦汁可收回之。其法，更蒸發濃縮苦汁，析出殘餘食鹽及硫酸鹽等，分離後，加氯化鎂溶液（由前回分離光鹵石所得母液）於其母液中，則鉀分析出成光鹵石晶體。濾過後，母液中尚含有多量氯化鎂，故利用於次回光鹵石之製造。

**6. 由明礬石 (alunit) 分離鉀** 明礬石有  $K_2Al_6(OH)_{12}(SO_4)_4$  之組成，而爲硫酸鉀與硫酸鋁所成複鹽。供作硫酸鋁之製造。

先在  $1,000^{\circ}C$ . 左右焙燒明礬石，驅除其結晶水及硫酸之一部分，用水提取焙燒物，蒸發提取液，使成晶體而收回硫酸鉀。又提取所得殘滓爲氧化鋁，供作硫酸鋁之製造。

依日本東京工業試驗所田中弘氏之研究，在  $600^{\circ}C$ . 左右焙燒明礬石，次用氨水處理之，則起



之變化，硫酸鉀及硫酸銨溶解於溶液，而殘留氧化鋁及其他不溶解物。故硫酸鉀及銨由提取液造成晶體而分離，又用硫酸由其他不溶解物分離氧化鋁而精製之。如依此法，則可完全收回明礬石中之各成分矣。

**7. 由白榴子石 (leucite) 分離鉀** 白榴子石之組成爲  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ ，爲矽酸鉀與矽酸鋁所成複鹽。尤其是其中產於意大利者含有 21.5%  $K_2O$ ，可溶於無機酸，故溶解此礦石於合成鹽酸或硝酸中，使分離成氯化鉀及氯化鋁或硝酸鉀及硝酸鋁。此法供作意國過剩生產之合成鹽酸及

硝酸之消化法，一時頗惹世界人士所注目，然此後聞已中止製造云。

**8. 由長石 (feldspar) 分離鉀** 長石之組成爲  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$  爲矽酸鉀與矽酸鋁所成複鹽，含有 5~10%  $K_2O$ 。故有研究由此礦石提取之諸種方法。茲舉示其一二例如次，由粉碎所得長石與石灰及氟石熔融後，用水提取熔融物，熔解矽酸鉀，次通碳酸氣於提取液中，使矽酸鉀變成矽酸及碳酸鉀而分離之方法，或由粉碎所得長石與硫酸鋁及石灰熔融成玻璃狀後，用硫酸提取熔融物，而收回硫酸鉀之方法等。然此等方法均未工業化。

**9. 由海綠石 (gluconite) 分離鉀** 海綠石之組成爲  $K_2O \cdot FeO \cdot Fe_2O_3 \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ ，通常含有  $K_2O$  6.5% 左右。在  $800 \sim 900^\circ C$  焙燒此物，次以濃硫酸處理時，則鉀、鐵、鋁均溶解成硫酸鹽，而與矽酸及其他不溶解物分離。濃縮由上所得溶液，使此等硫酸鹽析出品體而分離，先在  $500^\circ C$  左右焙燒此物，則硫酸鐵分解成氧化鐵及無水硫酸。故用水提取焙燒物，將硫酸鉀及鋁與不溶解性氧化鐵分離。再濃縮分離所得溶液，使析出硫酸鉀及硫酸鋁結晶，更在  $700^\circ C$  左右焙燒之。如是硫酸鋁分解成氧化鋁及無水硫酸。用水提取此焙燒物，分離硫酸鉀與氧化鋁。最後濃縮提取液，則得硫酸鉀晶體。如斯方法，可分離鉀、鐵及鋁之各成分。

如以上所列示副產鉀及含有鉀礦石頗多，而其收回法之研究亦廣，然均過於貧弱不足以爲供給巨量之鉀資源，其工業的價值少。

## 第五章 配合肥料

(Mixed fertilizer; Gemische Düngemittel)

以上所述各種人造肥料均為單質，祇含肥料三要素之一。然施肥於農作物時，苟非配合三要素之適當比率或分量，則不能收效。故須配合此等肥料，使製成含有三要素之適當比率之配合肥料。配合肥料之原料，除前記各種人造肥料以外，尚使用魚滓油滓等有機質材料。

1. 各種農作物之施肥量 製造配合肥料時，必須先知各種農作物之適當施肥量。施肥之適當量，固因農作物之種類而不同；縱使對於同一農作物，亦因土壤，氣候如何而各異。若任意增加施肥量，未必與其量成正比例而增加收穫，故自有經濟的標準施肥量。次表所示，為對於面積每 991.7 m.<sup>2</sup> 各種農作物所需要經濟的標準施肥量之公斤數（表中數字以 3.75 除之即得公斤數）

第 6 表 各種農作物之施肥量

農作物名稱	氮(貫)	磷酸(貫)	鉀(貫)
稻苗	3.6	3.0	3.0
水田稻	2.5	1.8	1.6
旱田稻	2.5	1.8	1.6
大麥, 裸	2.3	2.3	2.0
小麥	2.0	2.3	2.0
蠶	2.0	1.8	1.6
蕎麥	1.5	1.5	1.2

粟	黍	類	2.0	1.8	1.5
甘		蔗	3.0	2.2	1.8
甜		菜	2.5	2.2	2.0
烟		草	4.0	2.5	3.5
藍			4.0	2.5	3.0
薄		荷	3.0	2.0	2.5
麻			3.5	3.0	3.0
蘭			6.0	3.5	3.0
桑			4.0	2.8	2.5
果	樹	類			
牛蒡, 薑, 百合, 茼蒿		}	4.0	3.5	3.0
葱, 洋葱, 芋, 馬鈴薯					
蘿蔔, 蕪菁, 人參, 甘藍					
蓮, 慈姑, 薺, 茄子					
胡瓜, 西瓜, 南瓜		}	3.0	2.8	2.6
甜瓜, 絲瓜	類				
干		瓢	3.0	2.8	2.6
大豆, 紫雲英, 其他		}	—	1.2	0.8
綠肥植物					
小豆, 豌豆, 蠶豆		}	0.6	1.2	0.8
菜豆, 落花生	類				
甘		藷	1.0	1.5	1.5
蔬	菜	類	3.5	2.5	2.5
牧	草	類	2.0	1.5	1.2
芝		草	1.5	1.2	1.2

2. 各種肥料之成分 欲製造配合肥料時必須詳悉其所使用為原料各種肥料之三成分之含有率。次表所示為盛用於配合之各種肥料之成分。

第7表 各種肥料之成分表

肥料名稱	氮 %	磷酸 %	鉀 %
堆肥及廐肥	0.5	0.2	0.5
乾鯷	7.5	3.5	0.7
乾鯷鮓	9.0	5.4	—
鯷粕	9.5	4.5	0.5
鮓粕	9.0	4.5	0.7
乾血	12.0	1.2	0.7
骨粉	4.0	21.0	0.2
骨炭	0.7	29.0	0.1
大豆粕	6.0	1.2	1.5
大豆散	7.2	1.5	1.7
大菜種實	5.0	2.0	1.3
棉實	6.0	3.0	1.6
落麻生仁	7.0	1.3	1.5
亞生仁	5.0	1.8	1.4
荳蔻子	5.4	2.2	1.0
椰子	6.0	2.2	1.2
椰實	2.5	1.2	0.5
櫛實(肉部)	1.2	0.4	0.8
同實(仁部)	4.3	1.9	1.2
醬油素	2.0	0.5	0.5
芥素	2.9	0.6	0.8
米糠	2.0	3.8	1.4
大小麥	1.8	0.9	0.8
木麥	2.2	2.7	1.5
木灰	—	3.0	8.0
烟草	1.8	2.3	2.9
碱	20.5~21.0	—	—
含氮石	20.0	—	—
智利石	15.8	—	—
過磷酸石	—	15.0~20.0	—
硫酸	—	—	48.0
磷化	—	—	56.0或61.0

以上各種肥料中有成配合肥料之主體及副體者兩種。所謂副體者為調節成分之濃度所使用稀釋劑。如氮質肥料使用椰子滓，櫨子滓，茶油滓等，如磷質肥料使用米糠，麥殼等，又如鉀質肥料使用煙草屑粉，海草粉等為副體。

### 3. 配合肥料製造上之注意 製造配合肥料時須注意次述諸點。

(a) 肥料之生理的反應 形成無機質肥料之鹽類，其酸基與鹽基幾依同等程度被農作物吸收時，此肥料稱為生理的中性。反之，其中之一基被農作物吸收，而其他基餘留於土壤時，如餘留酸基者，稱為生理的酸性，如餘留鹽基者，稱為生理的鹼性。如使用多量生理的酸性或鹼性之肥料時，則土壤各成酸性或鹼性，不宜於一般農作物之耕作。過磷酸石灰屬於中性，硫酸銨，硫酸鉀等屬於酸性，而智利硝石屬於鹼性肥料。

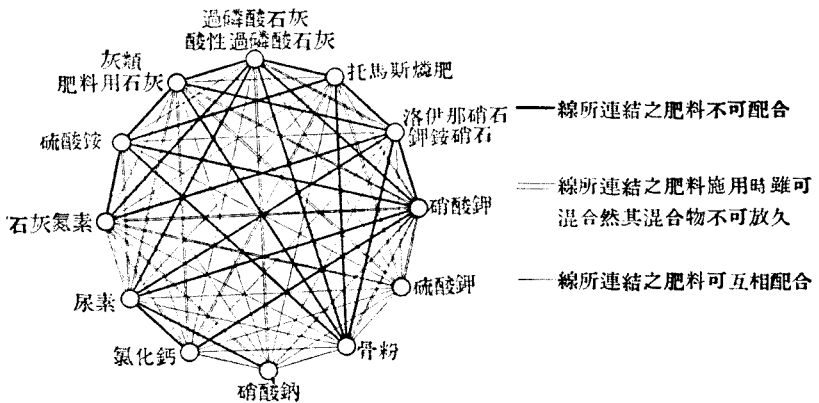
當製造配合肥料時，須明瞭使用為原料肥料之反應，毋使配合偏重於酸性或鹼性為宜。常使用於配合，如配合硫酸銨，過磷酸石灰及硫酸鉀三者之例，由肥料反應方面而觀之，此配合難云妥當，如欲使用此種酸性顯著之配合肥料時，須并用（非為混合）石灰以中和土壤之酸性方可。

不獨無機質肥料如此，有機質肥料，亦可區別為酸性及鹼性。魚滓，乾血等屬於鹼性，而米糠屬於酸性肥料，魚滓類本質的雖為鹼性，然在分解之初期，生成有機酸而呈酸性。

(b) 肥料間之化學反應 混合肥料時，毋使各肥料互相起化學反應，而逸散其有效成分，或變化其本質。例如銨鹽與含氮石灰，托馬斯



礦滓，石灰等混合，則揮發氮而致損失。又過磷酸石灰與上記鹼性物質混合，則過磷酸石灰中之水溶性磷酸，受還元而變成不溶解性。如斯由化學反應失去肥料之有效成分之例甚多，故須特別留意。次圖所示，為各種肥料混合之適否圖，供作製造配合肥料之參考。



第 9 圖 肥料配合之適否圖

(c) 其他應注意的事項 在製造上配合肥料本身，須成優良之狀態，亦為重要條件之一。例如配合所使用各種肥料之原料，須有均一之大度，且須配合成均勻的狀態，製品須成乾燥狀而吸濕性少。不宜含有結塊等，均宜留意者也。如配合原料，使用多量智利硝石、硝酸鈣、氯化鉀等，貯藏日久，易成結塊，故當此種配合肥料送貨時，宜再粉碎而篩之。

**4. 肥料配合法** 配合肥料，無論何處，隨時皆可製造，然從來大抵由過磷酸石灰工廠製造之。近來由農會等自製者亦屬不少。少量製造

時，不必使用機械，而使用人工配合，然大量製造時，則使用機械配合。

人工配合時，先將已選定適當於配合之原料，搗碎成適當粉細度後，敷原料之一種於地臺面（地臺面不得有泥砂，塵埃，故常敷以鐵板於其上，或用三合土，或用適當方法造成地臺）成薄層，次數第二種原料，成同樣薄層於其上，如是漸次依序重疊各原料之薄層，用鏟掀起數回而充分混合之。

機械配合時，最初與人工配合相同，搗碎已選定適當於配合之原料成適當粉細度後，各原料分適當比率以運送機或昇降機送至配合機中。配合機有種種形式，最盛用者為迴轉圓筒式，原料由一端送入而移至他端，其間充分混合於配合機，其工作完全連續進行。

配合肥料，有造成各種農作物所能共通使用者，及限於特殊農作物所使用者。次表所示為數種配合肥料之例。

第 8 表 配合肥料之例

品 名	氮			磷 酸		鉀	
	全量	銨性	硝酸性	全量	水溶性	全量	水溶性
完全人造肥料 1 號	6.0	4.0	—	6.0	4.0	1.0	—
硫 曹 肥 料 5 號	5.0	5.0	—	12.5	11.0	—	—
日本稻肥料 1 號	8.0	5.0	—	5.5	4.5	4.0	3.0
日本麥肥料 1 號	3.0	3.0	—	13.0	12.0	2.0	2.0
桑用完全肥料	10.0	7.0	—	4.0	3.0	1.0	—
改良烟草肥料	5.0	1.0	1.5	5.0	3.5	4.0	3.5
甜 菜 肥 料	3.65	—	—	10.75	9.75	—	—
甘 藷 完 全 肥 料	2.5	1.0	—	5.5	3.5	3.5	3.0
日本果樹完全肥料	5.0	2.0	—	5.0	3.0	5.0	4.0
樹 膠 肥 料	8.0	8.0	—	8.5	7.5	5.0	5.0

表中所示銨性氮，由硫銨供給，而硝酸性氮則由智利硝石供給。全氮量與銨性氮，硝酸性氮量之差，為有機質氮量，大抵由大豆油滓，菜油滓，棉子油滓及其他油滓，魚滓等供給。又水溶性磷酸，由過磷酸石灰之水溶性磷酸供給，全磷酸與水溶性磷酸量之差，大抵為過磷酸石灰中之不溶解性磷酸量，或含上記有機質肥料之磷酸。水溶性鉀大抵由硫酸鉀供給，全鉀與水溶性鉀量之差，大抵來自氮質肥料之有機質肥料。

## 第六章 新合成肥料

如前述從來配合肥料中所含有肥料之三要素量，合計超過 20% 者甚少，無論何種肥料，均含多量對於肥料毫無價值之所謂「砂礫」(ballast)。故在包裝運搬施肥工作等，虛耗不少無益費用。且此等「砂礫」中，亦含有如硫酸根惡化土壤之性質者。因此，欲在可能範圍內減少「砂礫」之含有量，而製造濃厚肥料，為最近肥料工業界一般的傾向。

含最少量「砂礫」及理想的肥料，除特殊形態，如尿素之外，為酸基與鹽基均有效於肥料所成鹽類，酸基中以硝酸，磷酸，而鹽基中以鈉，鉀等最易獲得。故由此四者配合所成硝酸鈉、硝酸鉀、磷酸鈉、磷酸鉀等，為最易獲得之優良肥料。然就此等各鹽類而觀之，或因吸濕性，或因其所含有肥料要素之比率不適當，或因其製造法不易等，均各有缺點。故以此等鹽類為基礎，加其他適當肥料，始能獲得所期之肥料。

促進製造此新肥料之第一原因，在氮合成工業及由氮之氧化製造硝酸工業之急激發展。加之，以硫酸法或氣化法容易製得磷酸，其影響亦大。惟鉀原料仍依從來以鉀鹽原形態加於肥料，尚未見多大進展。

在製造此等新肥料之初期，肥料成分過於濃厚，反成吸濕性，難於施肥，及呈有害於植物之作用等，頗受人人所疑慮。此後經種種研究之結果，此等疑慮已冰釋矣。

### 第一節 以硝酸鈉為主體之新肥料

硝酸銨之化學式爲  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ，其含氮量達 35%，並不含有「砂礫」。容易以氨中和由氨氧化所得硝酸而製成之。故此爲最有望之肥料也。然此物之吸濕性強，且有爆發性，不適於使用，故補救此等缺點之研究頗盛。

凡某鹽類混合他鹽類時，反增大其吸濕性，若以此兩鹽形成複鹽時，則其複鹽之吸濕性頗能減低。

第 9 表 各種肥料用鹽類之汽壓表

鹽 類	飽和溶液之汽壓 ( $\text{H}_2$ mm.)		空氣與飽和溶液之水蒸 氣成平衡之溫度 (%)	
	20°C.	30°C.	20°C.	30°C.
硝 酸 鈣 $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$	9.61	14.83	54.8	46.5
硝 酸 銨 $[\text{NH}_4\text{NO}_3]$	11.10	18.91	63.3	59.4
硝 酸 鈉 $[\text{NaNO}_3]$	13.06	23.46	74.5	73.7
尿 素 $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$	14.15	23.93	80.7	75.2
氯化銨 $[\text{NH}_4\text{Cl}]$	13.90	24.66	79.2	77.5
硫酸銨 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$	14.20	25.82	81.0	81.1
磷酸氫二銨 $[(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{O}_4]$	14.59	26.36	83.2	82.8
氯化鉀 $[\text{KCl}]$	14.97	26.88	85.3	84.4
磷酸二氫銨 $[\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4]$	16.33	29.57	93.1	92.9
磷酸二氫鉀 $[\text{KH}_2\text{PO}_4]$	16.35	29.60	93.2	93.0
硝 酸 鉀 $[\text{KNO}_3]$	16.58	29.71	94.5	93.3
硫 酸 鉀 $[\text{K}_2\text{O}_4]$	17.01	30.72	97.0	96.5

如上表所示，上列鹽類比較下列鹽類之吸濕度高。硝酸銨與其他硝酸鹽之吸濕性最大，而比之硫酸銨、磷酸銨等者猶大。又如硝酸鉀硫酸鉀等鉀鹽類之吸濕性最小，而比之硫酸銨、磷酸銨等者猶小。在氣候如梅雨中雨水多之時節，因硫酸銨有吸濕性，往往固化而不便於使用。由此觀之，硝酸銨、硝酸鈣等之吸濕性如何，可以想見。然硝酸銨與硫酸銨

結合形成複鹽之  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (萊那硝石)，或硝酸鈣與尿素結合形成複鹽之  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  (加路黎亞) 等，其吸濕性比硝酸銨或硝酸鈣者猶小。

如上所述鹽類之吸濕性，不祇變更其化學組成而能防止之，且變更其物理性質亦能收優良效果。例如將鹽類之粒子造成球形，使減少其表面積，或以不吸濕性之物質（例如碳酸鈣粉）包圍其表面等，實際上此等方法頗為盛行。

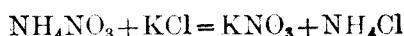
此等方法，不限於吸濕性，亦能緩和鹽類之爆發性，茲不詳述於此。依此方法，彌補硝酸銨之缺點，而製成各種製品頗多。

**1. 硫硝酸銨** 硫硝酸銨為硫酸銨與硝酸銨所成復鹽，化學式為  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$ ，通常其氮含量為 26%，其  $\frac{3}{4}$  為銨性，其  $\frac{1}{4}$  為硝酸性氮。此物由德國 I. G. 染料工業公司之萊那工廠製造，故稱為萊那硝石 (Leunasalpeter)。又與此同一製品亦製造於 Gasverarbeitungs-Ges. m. b. H. 公司，以門丹硝石 (Montansalpeter) 之名稱銷售，同公司於 1930 年末歸併於 I. G. 染料工業公司之統制，故現以萊那·門丹硝石 (Leuna-Montan Salpeter) 之名稱銷售於市場。

其製造法以含水分約 2% 之硫酸銨混合含水分約 4% 之硝酸銨，充分攪拌，必要時乾燥之。依此法使兩種鹽類變成複鹽形態，而減低其吸濕性。

茲不特別敘述其肥效於此。因此物比較硫銨多含硝酸性氮，故其肥效亦較速。初春寒氣尚酷之時節使用之，至為便利云。歐美諸國盛行之，惟不適用於多雨水之國無疑。

2. 鉀銨硝石(Kaliammonsalpeter)及石灰銨硝石(Kalkammonsalpeter) 鉀銨硝石肥料，乃由硝酸銨與氯化鉀之複分解所製成硝酸鉀與氯化銨之混合物。



含有銨性及硝酸性氮各 8%，而含鉀有 28%，亦為德國 I. G. 染料工業公司之製品。

製造法為硝酸銨與氯化鉀，以當量混合，加多少水分，充分攪拌，必要時乾燥之。惟依此法能否充分遂行複分解，既屬疑問，故欲由複分解變成吸濕性較少之鹽類，其目的究能達於如何程度，亦屬疑問。

與上同理，以氯化鈉代氯化鉀，則製得鈉銨硝石 (Natrarmmonsalpeter)，又如用碳酸鈣代之，則製得石灰銨硝石(Kalkammonsalpeter)。後者含氮 20.5%，銷售於市場頗多。

3. 含氮白堊 含氮白堊為硝酸銨與碳酸鈣之混合物，通常含氮量為 15.5%。此物乃以後者 55 混合前者 45 所製成，而其碳酸鈣乃利用依石膏法製造硫酸銨之副產品。此為英國尼多藍公司 (Nitram Co.) 之製品，類似上記 I. G. 染料工業公司之製品石灰·銨硝石 (對於硝酸銨 60 混合碳酸鈣 40)。

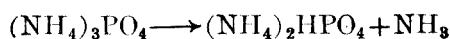
## 第二節 以磷酸銨為主體之新肥料

磷酸銨亦為磷酸與銨所成，而不含「砂礫」之優良肥料。且容易以氮中和由硫酸法或氯化法所製成磷酸液而製造之。

磷酸銨有次示三種製品：

	N%	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	N/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ×100
磷酸二氫銨(NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	12.2	61.7	19.9
磷酸氫二銨(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	21.2	53.8	39.4
正磷酸銨(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	28.2	47.7	59.0

此等鹽類中，正磷酸銨所含氮與磷之比率最為適宜，然此化合物極為不安定，在常溫依次式分解而放出氨。



故不適於實用。又磷酸二氫鈣最為安定的化合物，然磷酸對於氮之含有率過大，單獨用為肥料時，固然不便，而混合其他肥料材料時亦然。故磷酸銨中最盛使用者，為磷酸氫二銨，此鹽至 60°C. 穩定，其氮與磷酸之含有率，在單獨使用時，雖不適宜，然混合其他氮肥料便可。此鹽由德國 I. G. 染料工業公司曾以二銨磷(Diamphos)之名稱，銷售於市場，其製品單獨供作肥料，然現今專供作製造其他新肥料之原料。

**1. 萊那磷肥 (Leunaphos)** 萊那磷肥為磷酸氫二銨 40 與硫銨 60 混合所成，其氮及磷酸含量各為 20%。因在德國 I. G. 染料工業公司之萊那工場所製成，故稱為萊那磷肥。此物成白色粒狀，吸濕性少，為優良肥料。

又混合氯化鉀於萊那磷肥所得肥料稱為萊那磷鉀 (Leunaphoska)，含有氮 16%，磷酸 10% 及鉀 13%。此物亦為 I. G. 染料工業公司所出製品，然自製出如後述含氮磷肥後，則甚少製造之，

**2. 銨磷肥 (Ammophos)** 銨磷肥類似上記萊那磷肥，為磷酸銨與硫銨兩者所成。通常有含氮及磷酸各 20% 者，與含氮 13% 及磷酸 48%



者兩種。此物爲加拿大之美利堅·氰化氮公司之製品，其製造能力，每年產額達 300,000 噸。

製造法，以硫酸分解磷礦石製造磷酸時，使用過量硫酸，造成磷酸及硫酸混合液，次與含氮石灰之分解所發生氨中和之。此物類似過磷酸石灰爲灰白色小粒狀，屬於第一種品質者，爲磷酸氫二銨 40 與硫酸銨 60 所成，又第二種品質者，爲磷酸二氫銨 80 與硫酸銨 20 所成。

3. 硫磷銨及千代田化成肥料 硫磷銨肥爲日本氮肥料公司之製品，含氮及磷酸各 17%。又千代田化成肥料爲日本人造肥料公司之製品，含氮 16%，磷酸 15% 及鉀 7%。兩者均屬於此種肥料，爲日本國產之新肥料。

### 第三節 含氮磷鉀肥 (Nitrophoska)

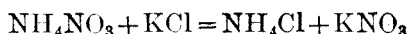
含氮磷鉀肥，乃以硝酸銨及磷酸氫二銨之兩者爲主體，而配合鉀所成者，以次示五種爲標準。此等均爲德國 I. G. 染料工業公司之製品。

	三要素含有率			三要素之比
	N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	N : P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : K <sub>2</sub> O
含氮磷鉀肥 I (黑)	17.5%	11 %	22 %	1 : 3/4 : 1 1/4
含氮磷鉀肥 II (藍)	15	11	26.5	1 : 3/4 : 1 3/4
含氮磷鉀肥 III (紅)	16.5	16.5	20.0	1 : 1 : 1 1/4
含氮磷鉀肥 A (綠)	15	30	15	1 : 2 : 1
含氮磷鉀肥 C (褐)	15.5	15.5	19	1 : 1 : 1 1/4

此等肥料各有特徵。含氮磷鉀肥 I 以氮含有量最高，適於如穀類特別需要多量氮之農作物，含氮磷鉀肥 II 以鉀，又含氮磷鉀肥 III 以磷

酸之含有量最高，各具有特質。含氮磷鉀肥 A，類似含氮磷鉀肥 III（美國稱之為含氮磷鉀肥 B），含磷酸量最高，專為輸出於美國而製造。含氮磷鉀肥 C，為使用硫酸鉀以代氯化鉀，專為供作煙草肥料而製造，輸出於南洋。

製造法：加磷酸氫二銨與氯化鉀（含氮磷鉀肥 C 之製造時使用硫酸鉀）於熔融硝酸銨中，充分攪拌混合後，放置冷卻，粉碎之。此時硝酸銨與氯化鉀間起如次示複分解：



雖使用硝酸銨為原料，然其製品之吸濕性不甚強云。

此物成白色小粒狀，頗盛行於歐美諸國。倘在氣候吸濕性強之地方，則不甚適用。

#### 第四節 以尿素為主體之新肥料

如前述尿素為含氮量最高之肥料。故此物亦為新合成肥料之優良材料。但此種肥料，自不能適用於多雨水之國。

1. 磷酸鉀尿素肥 (Harnstoff-Kali-Phosphor) 磷酸鉀尿素肥，為尿素、硝酸鉀及磷酸氫二銨之混合物，含氮 28%，磷酸 14%，及鉀 14%。惟氮 28% 中之硝酸性氮為 4%，銨性氮為 6%，及尿素態氮為 18%，此物為德國 I. G. 染料工業公司之製品。

因此種肥料中含有種種形態之氮，植物順次吸收而消化之，遂表現其效果云。此種肥料，甚宜作果樹肥料及園藝肥料之用。

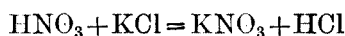
2. 加路黎亞肥 (Kalurea) 此物為硝酸鈣與尿素所成複鹽。此鹽

之化學式與  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  相當。通常含有氮 34%，石灰 ( $\text{CaO}$ ) 13%。此亦為德國 I. G. 染料工業公司之製品。

### 第五節 硝酸鉀 (Potash saltpeter; Kalisalpetet)

硝酸鉀從來由印度之天然硝酸鉀精製或由智利硝石與氯化鉀之複分解所製成，大抵供作火藥用。然此物為硝酸與鉀兩肥料的要素所成，為濃厚肥料而不含「砂礫」，因含氮量 14% 含鉀量為 46%，故與磷酸鉍相同，不宜單獨使用為肥料，其製造量亦不多。

製造法：以氯化鉀與氧化氮所製成之硝酸作用，由一副吸收塔之一端，依次注下氯化鉀，而依其對流方向由他端送入氮之氧化所得氣體。然而兩者間起複分解，生成硝酸鉀與鹽酸。



由最後塔流出溶液，經冷卻，則硝酸鉀成結晶而分離。加熱母液至 50~60°C.，再以氯化鉀飽和，送至塔中。又有先將硝酸一旦變成硝酸鉍、硝酸鈣等，然後以硫酸鉀、氯化鉀等作用，使起複分解而製造硝酸鉀之種種提案。

### 第六節 磷酸鉀

磷酸鉀為磷酸及鉀兩者所成，亦不含「砂礫」。此物與磷酸鉍相同有三種鹽。然此鹽之製造不易，故其製造量不多。

在美國費第拉兒磷公司 (Federal Phosphorus Co.)，使用氯化法所製成磷酸為原料，以氯化鉀 1 mol 作用磷酸 1 mol，更使氮吸收而化

合於此物，而製成磷酸鉀與磷酸銨所成複鹽之肥料，供給於市場云，然其產量不多。

主要之新合成肥料，已敘述殆盡。此等製品之大部分製自德國 I. G. 染料工業公司，而製造此等新肥料之先驅者，亦為該公司，各國受其刺戟，亦製出各種類似製品，然能出上記範圍之右者甚少。故僅敘述 I. G. 染料工業公司之製品於此，以示其例而已。

## 第七章 化成肥料

化成肥料爲混合硫銨、含氮石灰、硫酸鉀及氯化鉀等適當氮質及鉀質材料於磷礦石，注加硫酸、磷酸或兩酸之混酸於其中，混和後，置於化成室，經反應，押出，粉碎之，或間有通氨氣使吸收而化合於其中，而製成白色乃至灰色之粗粒。茲舉示製品之數例如次。

第 10 表 化成肥料之例

品 名	氮		磷 酸		鉀	
	全量	銨性	全量	水溶性	全量	水溶性
Mitsubo 化成肥料	8.0	8.0	10.0	7.0	5.0	5.0
新製 Mitsubo 化成肥料	8.0	8.0	10.0	7.0	8.0	8.0
富 國 化 成 肥 料	5.0	4.0	11.0	9.0	—	—
Tokiwa 化成肥料	5.0	4.0	12.0	9.0	3.0	3.0
特 製 Tokiwa 化成肥料	7.0	6.0	10.0	7.0	5.0	5.0
Kotsuchi 化成肥料	5.0	4.0	10.0	8.0	5.0	5.0
Mikuni 化成肥料	10.0	9.0	10.0	8.0	10.0	10.0
Yamato 化成肥料	10.0	9.0	14.0	12.0	7.0	7.0

化成肥料，如上表所示，其肥料要素之含量，雖不及新合成肥料，然比從來配合肥料中所含者較高。因此，肥料要素之含有率，比較新合成肥料者極適宜於諸種農作物，故使用上至爲便利。又化成肥料，如前述均有成粗粒狀之特徵。惟化成肥料之組成，尙未充分明瞭，然由其製造方法而推想之，最初磷礦石受硫酸或磷酸之作用，生成二磷酸四氫鈣

(使用硫酸則同時生成石膏)者，理自顯明。二磷酸四氫鈣與硫酸銨或硫酸鉀等作用，生成磷酸銨或磷酸鉀及石膏。又此時如混加含氮石灰，則此物與硫酸作用，生成硫酸銨，同時氰化氮之一部分，生成如尿素之氮化合物。最後通氨氣於混合物，使吸收而化合之，諒不祇中和製品中之遊離磷酸，且二磷酸四氫鈣之一部分，受還元而生成不溶解性磷酸氫鈣。綜合此等反應而考察之，可推想化成肥料中含有各種磷酸鹽、硫酸鹽或尿素等，而此等有效成分，為不溶解性石膏、磷酸氫鈣所包裹，而變成粗粒狀。

當製成化成肥料之初，一般識者，徒以製造法複雜，且其肥效與配合肥料無何等差異，其價格反昂貴為不利，頗歧視之。然實際施用於園圃時，其肥效優於配合肥料之實例頗多。據日本兒玉、城所、原田諸氏研究之結果所得，發現化成肥料之氮分在土壤中成為氨，或氨更受氧化所得硝酸，而流失於地下水之比率，比配合肥料者較少。至於氮分流失之比率較少之原因，現雖尚未明瞭，然其原因或為化成肥料成粗粒狀，其有效成分均受不溶解性物質所包裹所致，由此可知其肥效富於繼續性，而優於配合肥料之實例較多之緣故也。是以化成肥料成為粗粒狀之意義至為重要，不宜徒以製造法之複雜而非議之。換言之，此種事實，已暗示肥料之物理性狀與肥效之關係至深，今後加意考慮此方面之問題亦非徒勞也。



# 電池及蓄電池

## 第一章 電池總說

### 第一節 電池之用途

在昔發電機未發明時，電池殆為唯一之電源。凡電化學之實驗及電鍍電鍍等，皆賴電池。然電池不適於發生巨大電流及大電力，故其當時，電化學學理之研究，雖屬盛行，而足稱為工業之電化學事業，則尚無之。自發電機為所發明及經改良，其送電配電方法進步之後，於是視為電源之電池，遂失卻其獨占之勢力，而其地位亦生搖動。惟事有出人意外者，即電池決不至廢而不用，其新用途陸續開拓，需要之量反日益增加。

現今電池之用途約略如次：即所需用者為弱小電流，或間斷的使用，或須移動而使用（例如車中所用）之時。此等需要，對於發電機之設備或送電設備，乃認為不便或不利者。又或需要完全獨立而能得確實之電源時等是也。例如攜帶用之電燈（多用於雙輪腳踏車）及某種之電報機、傳達信號機及無線電機等，皆多用之。其次研究及測定所用之標準電池，能生一定之電動力，於科學界極為重要。

電池之中，其需要最多者為乾電池。各國皆然。鋅、二氧化錳、氯化銨及碳等，為乾電池所不可缺之材料。



日本之乾電池之年產額爲 555 萬圓，蓄電池爲 366 萬圓，手電筒用之乾電池爲 150 萬圓（1931 年）。美國之乾電池之年產額則約爲 3,400 萬美金（1929 年）云。

## 第二節 電池之構造

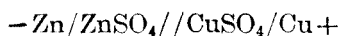
陰陽兩電極及電解液，爲電池必不可缺之物。陽極周圍有陽極活性物質之存在，陰極周圍有陰極活性物質之存在；而陽極、陰極或電解液之本身，爲活性物質者，亦屢有之。此等物質之作用，茲說明如下：

1. 陽極及陰極之性質 電極之中，因電池之起電化學變化，常保持高電位者，稱爲陽極。其與此相反，因起電化學變化，常保持低電位之電極，稱爲陰極。故當電池作用，送電流於外部時，電流（即陽電流）由陽極出發，通過電池外之電路，而入於電池之陰極〔見註〕。今以實在之電子（電子爲陰電之單位粒乃衆所共知）言之，則電子由陰極而出，通過電池外之電路而入於陽極。即比較其對於電子之親和力（即電子親和力）時，陽極物質較大於陰極物質，故電子離開陰極物質，而趨附於陽極物質。電池外之電路，則爲其電子之通行道路。當電子通過電路，而達安定之處（即陽極）時，即可作功。適如高處之水向低處落下之時，能使其途中之水車轉動是也。

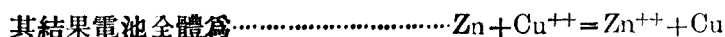
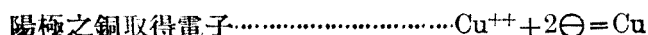
〔註〕 電池之電極往往用 cathode 及 anode 之名。然此種稱謂，極易生錯誤，故本書不用此語，cathode 之意義爲電流之出口。電池之本身爲電源，故其 cathode 即爲陽極（高電位之電極）。至於電解槽，則由他電源而供給電流，故其 cathode 即電流之出口，乃爲陰極。anode 之意義爲電流之入口，於電池則爲陰極。於電解槽則爲陽極。

**2. 起電變化之本質** 如上所述，故知電池陰極之起電化學變化，即為電子脫離之變化。司此起電化學變化之物質，稱之曰陰極活性物質，其電子親和力微小。電子親和力愈小者，則用為電池之陰極愈為有效（即電位愈低）。反之，陽極活性物質，乃為電子親和力巨大之物；電子親和力愈大者，則用為陽極，其力愈強（即電位愈高）。

今舉丹尼爾 (Daniell) 氏電池之例觀之。此電池之構造如次。// 為表示防止兩液相混之隔膜。



即硫酸銅水溶液中安置銅板而為陽極，硫酸鋅水溶液中安置鋅板而為陰極。銅之電子親和力較鋅為強，故下記作用因之發生。



凡易失電子之物質，是為還原劑，故陰極活性物質皆為還原劑；反之，陽極活性物質皆為氧化劑。因之，陽極活性物質氧化陰極活性物質之反應（丹尼爾氏電池為  $Zn + Cu^{++} = Zn^{++} + Cu$ ），即為起電化學變化。當其氧化還原之時，其電子之授受，乃經過電池外之電路而行之，斯為電池之特徵。此等變化，若不依電池而直接行之，則僅有反應熱之發生，而不能獲得電的工作。例如硫酸銅溶液中，直接投以鋅片時，雖亦如電池，鋅溶解而銅沈澱（ $Zn + Cu^{++} = Zn^{++} + Cu$ ），然其電子之授受，則直接行之，此時不可得任何有效之工作。

**3. 電池之機構** 是故，電池者乃一種機械，而其機構則為電子親和力大之氧化劑由電子親和力小之還原劑奪取其電子時，其電子須由外部電路而通過者是也。此處所指之氧化劑及還原劑，乃比較其性質而言，雖屬同一物質，然依其狀態，而其氧化力或還原力亦復不同，此不可不注意者也。例如同一量之氫氣，於高壓（或濃厚）時，其還原力較低壓（或稀薄）時為大，而電子親和力較小。濃厚之氫氣較稀薄之氫氣，其氧化力較大，電子親和力亦較大。故分壓不同之氫或氯，在兩電極間亦生電位差；若採用適當之電解液，即可組成電池（參考次節）。

故用不同之兩種物質，固無待言；即屬同一物質，苟其狀態不同，其兩者間亦有電子親和力之差存焉；故可以之構成電池。因之，利用此種性質，可構成電池之反應甚多。

凡能自起之變化（即遊離能力降低之變化參考第四節），苟能發見適宜之方法，則皆可利用之以為電池。雖其電池適於實用與否，尚須研究。然其可以構成電池則無疑義。

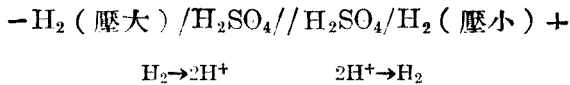
不能自起之變化，則無論如何，亦終不能使成電池；苟勉力為之，亦屬徒勞。例如水於常溫，自然分解而為氫及氧之變化，決不發生；故欲利用此等反應而為電池，必不可得。

### 第三節 構成電池能利用之各種物理的及化學的變化

能自起之變化，可利用之以構成電池，前已述之。茲就實例而言：惟所舉之例，則務求其由簡淺而及於複雜；所用之溶液則皆為水溶液。

**1. 氣體壓力之平均或兩種氣體之混合** 使用鉑吸收氫氣，則能作

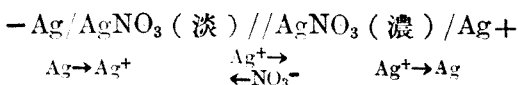
用如氫之電極。故可構成如下述之電池。//爲防止溶液因壓力之差異由左方移於右方之隔膜。



大壓力之氫電極爲陰極。電池送電流於外部，則陰極之氫成爲氫離子( $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2\ominus$ )，而於陽極則發生與此等量之氫( $2H^+ + 2\ominus \rightarrow H_2$ )。故陰極之氫減少，而陽極之氫增加，其他部分則無變化。是乃此電池之所利用者，爲兩氫氣壓欲達相等之自然趨勢也。

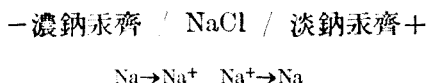
同樣之電池，其一方之電極置壓力  $p_1$  之純氫，他方之電極置壓力  $p_2$  之純氮，則純氫電極是爲陰極。電池作用之時，陰極之氫減少，而再現於陽極，與彼處之氮混合。此乃氫與氮兩種不同之氣體欲互相混合之自然趨勢，構成電池是也。同樣，一方用壓力  $p_1$  之氫氣，他方用壓力  $p_2$  之氮氣及壓力  $p_3$  之氫氣之混合氣體，則每當  $p_1 > p_3$  ( $p_1$  之純氫電極爲陰極) 時，即有起電力存焉。即壓力  $p_1$  之氫克服分壓小之壓力  $p_3$  之氫而進與氮混合。此種趨勢，當  $p_1 = p_3$  之時，即行停止。即此時電池之起電力成零，而氣體不再繼續進行混合矣。

**2. 濃度之平均** 今有同一溶質(例如硝酸銀)而濃度不同之兩水溶液於此，依自然之趨勢，則濃溶液之溶質趨入淡溶液中，而使其濃度平均。利用此作用者，爲濃淡電池。前述之利用氣體壓力趨於平均之電池，亦爲濃淡電池之一。茲舉屬於水溶液類之濃淡電池之例如次。//爲防止兩液混合之隔膜。

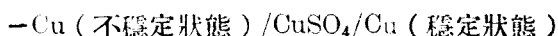


兩電極皆為銀製，雖無差別，惟溶液中  $\text{Ag}^+$  之濃度大者，其滲透壓大， $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  之電位高（參考電化工業第一篇第二章第一節），故此處之電極為陽極。電池作用之時，濃溶液中之硝酸銀減少；而於淡溶液中則增加與此等量之硝酸銀。此蓋依平均濃度之自然趨勢，而電池因之構成也。

更有一例，為濃淡電池而關於電極中活性物質  $\text{Na}$  之濃度者，此與前述之氫電極之例相同。



**3. 不穩定狀態之穩定變化** 物質種類雖屬同一，其狀態不穩定者，常有變成穩定狀態之傾向。惟此變化，其速度甚小，故不穩定狀態之物，仍得存於世間。此種傾向，亦得利用之而起電，例如次式所示電池是也。



不穩定狀態之銅，其化為離子之傾向較大，是為陰極。電池作用之時，不穩定狀態之銅減少，而穩定狀態之銅增加。

雖同一塊金屬，苟其機械的處理或熱的處理偶不均勻時，則其各部份性質各不相同。故將之浸漬於電解液時，則構成上述之捷路電池，其金屬塊之不穩定部分為所侵蝕。若其溶液為侵蝕性之物，則金屬全部將為所侵蝕，其不穩定之部分被侵更速。

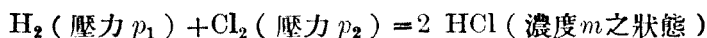
**4. 兩種金屬之離子化傾向之差異** 丹尼爾氏電池（參考第二節及

第四節)，即為適例。硫酸銅溶液中插入鋅板，則離子化傾向較大（電子親和力小）之鋅，將離子化傾向較小之銅，由其離子狀態逐出（ $Zn + Cu^{++} = Zn^{++} + Cu$ ）。此種能自起之反應，即利用而作為電池者也。欲知詳細，可參考第二篇第一章第四節。

5. 兩種物質之化合 使氫吸收於白金，可視之為氫之電極，前既述及之。以氯飽和之白金（且浸於氯化物溶液中），則可視為氯之電極。此各電極，其所示電位，各相當於飽和氫或氯之氣壓。依此兩種電極而構成電池，則為：



是乃利用下面所示化學反應之電池也。

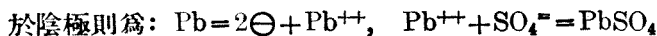


6. 各種化學變化 其利用較上列諸例更為複雜之化學變化者，茲舉一二例示之。

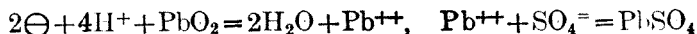
當鉛蓄電池既充電時，則其構造為：



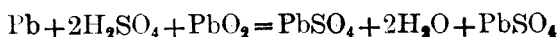
及其放電，則鉛、二氧化鉛，皆成硫酸鉛。是乃：



於陽極則為：



其結果，電池全體之變化有如下式：



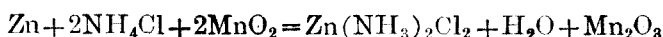
普通所用之乾電池則其構造如次：



陽極之二氧化錳氧化陰極之鋅如次式所示：



$Zn^{++}$  與  $NH_3$  化合而成  $Zn(NH_3)_2^{++}$  錯離子。故其結果，電池全體之變化乃如次述。

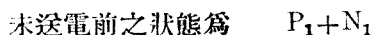


其他複雜之例甚多。

#### 第四節 電動勢（或稱起電力）及遊離能之關係

如上所述，電池者，乃用適當機械（即電池）而行能（energy）自起之反應，即降低遊離能之反應者也。其所發生之電能即為其所降低遊離能之變形。茲稍詳細述之。

假如今有電池，送某量之電於外部。因此之故，陽極活性物質 P，由  $P_1$  之狀態變為  $P_2$  之狀態。同時，陰極活性物質 N，由  $N_1$  之狀態變為  $N_2$  之狀態； $N_2$  之電子較  $N_1$  為少。由 N 脫走之電子，被 P 吸引，而生  $P_1 \rightarrow P_2$  之變化，故就電池全體變化而觀之，則：



欲電池能發生作用，則必須  $P_1 + N_1$  之狀態能自然變為  $P_2 + N_2$  之狀態。例如高處之水移於低處，又或如高壓之氫膨脹而為低壓之氫，必須其能自起變化者是也。即  $(P_1 + N_1) \rightarrow (P_2 + N_2)$  之變化，必須有

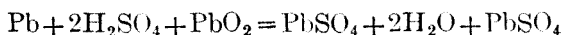
遊離能之減少隨之。存於  $P_2+N_2$  狀態之遊離能  $F_2$ ，較存於  $P_1+N_1$  狀態之遊離能力  $F_1$  為小，其減少之量為  $F_1-F_2$  ( $=-\Delta F$ )。此減少遊離能乃成爲電的功 (work) 而出現。

今以  $-\Delta F$  表隨起電化學變化而減少之遊離能； $E$  表電池之電動勢。 $n$  faraday 爲送出外部之電量 ( $nF$ )。苟電池之構造完善，而其作用圓滿之時， $-\Delta F$  之能力可完全變爲電的功。故下面所記關係得以成立；但此時須有一定之溫度  $T$ 。

$$\left. \begin{aligned} E \times nF &= -\Delta F, \\ E &= \frac{-\Delta F}{nF}, \text{ 或 } E \text{ volts} = \frac{-\Delta F \text{ calories}}{n \times 23074} \end{aligned} \right\} \dots\dots (1)$$

此乃屬理想之變化。若其變化有不可逆者時，其不可逆部分之遊離能力即屬於徒然消費。因之  $E$  之數值較依 (1) 式而計算者爲略小。即依 (1) 式而計算所得之  $E$  之數值乃爲理論的最大值是也。

茲舉實例觀之。鉛蓄電池之反應



於  $25^\circ C$ . 之時， $-\Delta F$  之值爲 93,536 cal.。但此時硫酸之濃度爲 3M (M 爲每公升中之克分子)。因之依 (1) 式而計算，則  $n=2$ ，故得

$$\frac{93,536}{2 \times 23074} = 2.027 \text{ v}$$

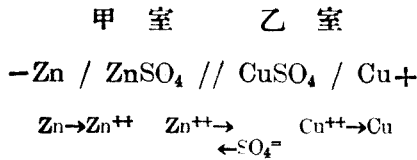
此與實驗所得之值，極爲一致。

欲知  $-\Delta F$  之值，則必須確實明白反應前後之電池活性物質之狀態 (雖則其狀態多少不同而  $-\Delta F$  之值不生大差異者，固往往有之)。例如於前述之鉛蓄電池，必須確實明示其反應前之  $Pb$ ,  $PbO_2$  爲微粉



狀固體， $\text{H}_2\text{SO}_4$  為 3M 水溶液中之硫酸之狀態。及反應後之  $\text{ZnSO}_4$  為微粉狀固體， $\text{H}_2\text{O}$  為硫酸 3M 水溶液中之水之狀態。若硫酸濃度不同或  $\text{H}_2\text{O}$  為純水狀態，則  $-\Delta F$  之值當稍異於上述之 93,536 cal.。

其次舉丹尼爾電池觀之。此電池之構造為



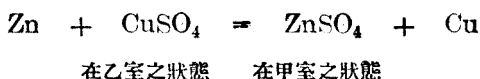
當此電池供給電力於外部時，除鋅溶解而銅析出之變化之外， $\text{Zn}^{++}$  及  $\text{SO}_4^-$  兩離子必須通過中央之隔膜。因此之故，輸率（參考電化工業第二篇第一章第三節）之問題生焉。今以  $n_{\text{SO}_4^-}$  為  $\text{SO}_4^-$  之輸率。而假定此輸率之值於硫酸銅溶液或硫酸鋅溶液時，皆為相等（於事實上殆為一致）。

今假如由此電池送 2  $F$  之電於外部回路。則此時之變化如次。

	甲室	乙室
$\text{Zn}^{++}$	由陰極溶解而生者 +1克分子 通過隔膜而入乙室者 $-(1-n_{\text{SO}_4^-})$ 結果 $\text{Zn}^{++}$ 增加 $n_{\text{SO}_4^-}$	$\text{Cu}^{++}$ 析出於陽極者 -1克分子 $\text{Zn}^{++}$ 由甲室而入來者 $+(1-n_{\text{SO}_4^-})$ $\text{SO}_4^-$ 向甲室而去者 $-n_{\text{SO}_4^-}$ $(=(1-n_{\text{SO}_4^-})-1)$
$\text{SO}_4^-$	由乙室而入來者 $n_{\text{SO}_4^-}$	
合計	$\text{ZnSO}_4$ 之增加 $n_{\text{SO}_4^-}$	合計 $\text{ZnSO}_4$ 之增加 $1-n_{\text{SO}_4^-}$ $\text{CuSO}_4$ 之減少 $1$
	合 計	
	$\text{ZnSO}_4$ 之增加	1 克分子
	$\text{CuSO}_4$ 之減少	1 克分子

此等結果可視為下述之  $A, B$  二種變化所結合而成。

A. 陰極之鋅溶解，而生成甲室內濃度之硫酸鋅。乙室內濃度之硫酸銅則消滅，而於陽極析出金屬之銅。此等物質變化之量皆為 1 克分子。即



B.  $(1 - n_{\text{SO}_4})$  克分子之  $\text{ZnSO}_4$  由甲室移入乙室（即  $\text{CuSO}_4$  溶液中）。

此二變化之內， $B$  之變化因其遊離能力之變化甚少，故其貢獻於起電力之發生者少。丹尼爾氏電池之起電力幾全賴  $A$  之變化。至於  $A$  之變化，則硫酸銅愈濃厚硫酸鋅愈稀薄時效力愈大。故假如硫酸銅溶液為飽和溶液（於  $25^\circ$  為  $1.44M$ ），硫酸鋅溶液之濃度為  $0.1M$ ，則於  $25^\circ C$  時其電動勢如次（龜山氏之計算）：

$$-\Delta F = 51,500 \text{ cal.}, \quad E = 1.116 \text{ v}$$

實際上，丹尼爾電池之溶液濃度雖與此假定不符。然其起電力為  $1.09 \sim 1.10 \text{ v}$ ，與前者約略一致。

如是，若知其  $-\Delta F$  即可計算而知其電池之起電力。

### 第五節 電動勢及化學反應熱之關係

1. 湯姆遜 (Thomson) 氏式 如上所述，電池之電的能力乃其所減少之遊離能力 ( $-\Delta F$ ) 之變形，而決非反應熱 ( $Q$ ) 之變形。昔人對於此點，皆有誤會。即在今日，亦仍往往有誤認之者，特說明之如次。原來，

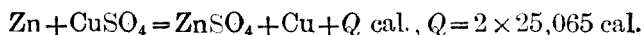
$-\Delta F$  及  $Q$  之相差往往極小，採用其任何一方，於計算上毫無妨礙者固然有之。然關於理論方面，則切不宜混同。

若  $Q$  為電能，則  $nEF = Q$  ( $E$  為電池電動勢)，而次式之關係應當成立。

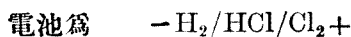
$$E = \frac{Q}{nF}, \text{ 或 } E(v) = \frac{Q(\text{cal.})}{n \times 23074} \dots\dots\dots (2)$$

此式稱之曰湯姆遜 (W. Thomson) 氏式。茲舉例說明之。

丹尼爾氏電池之化學變化直接 (例如於燒杯中) 作用之時，則發生  $Q$  cal. 之熱量。但此為於  $0^\circ\text{C}$ ., 且硫酸銅與硫酸鋅之濃度，皆為對其每一克分子，水為 100 分子之時。



依 (2) 式而計算則  $E$  為 1.086 v. 此與實際之丹尼爾氏電池 (其溶液之濃度與前例稍有不同) 之起電力甚為近似。故多認此理論為充分者。然其依 (1) 式所算與依 (2) 式所算，有大差異者，亦復不少。如次例是也。



一氣壓之氣體 4.98 N

依湯姆遜氏式而計算，則 
$$E = \frac{2 \times 22,000}{2 \times 23,074} = 0.954 \text{ v}$$

然其實際測得之值則為

1.190 v

2. 吉布赫爾姆霍斯 (Gibbs-Helmholtz) 氏式及電動勢之溫度係數

就一般而言， $Q$  與  $-\Delta F$  之差究有幾許？反應系於反應前所含之熱量  $H_1$  及其反應後所含之熱量  $H_2$  之差  $H_1 - H_2$  ( $= -\Delta H$ )，現而為熱者，是為反應熱（精密言之則為恆壓反應熱）。然於普通，則其所含熱量  $H$  與遊離能力  $-F$  之間有  $TS$  之差 ( $F = H - TS$ )。  $T$  為溫度（絕對溫度）， $S$  為於其狀態時，其反應系之熱力學函數。故就兩狀態（1 及 2）之差異而言，其關係如次。若知  $\Delta S$  ( $= S_2 - S_1$ )，則可由  $Q$  而算出  $-\Delta F$  之值。（但  $Q = -\Delta H$ ）。

$$-\Delta F = Q + T \Delta S \dots \dots \dots (3)$$

然依熱力學之定律，則有

$$\Delta S = \frac{d(-\Delta F)}{dT}$$

之關係。將之代入前式，則得

$$-\Delta F = Q + T \cdot \frac{d(-\Delta F)}{dT}$$

$$E_{(v)} = \frac{Q(\text{cal.})}{n \times 23074} + T \frac{dE}{dT} \dots \dots \dots (4)$$

此式稱為 Gibbs-Helmholtz 氏式，其關係甚為重要。

此式與湯姆遜氏式相較，則其不同之處為  $T \frac{dE}{dT}$  一項。此項之值往往極小（例如丹尼爾氏電池時），故依湯姆遜氏式亦常可得近似之值，惟欠精密。例如上述之例，則

	$\frac{dE}{dT}$	$T \frac{dE}{dT}$
<u>丹尼爾氏電池</u> (0°C.)	+3.4·10 <sup>-5</sup> v/°C.	+0.0093 v
<u>H<sub>2</sub>/HCl/Cl<sub>2</sub> 電池</u> (30°C.)	+77.5·10 <sup>-5</sup>	+0.235

上式之意義約略如次。電池於一定溫度  $T$  時之能對外部而為之最大工作 ( $-\Delta F$ )，其大部分雖由起電變化之反應熱 ( $Q$  或  $-\Delta H$ ) 而來，而其小部分則為由其周圍吸收所得之熱 ( $T \cdot \Delta S$ ) 而起。故電動勢相當於此兩者之和。但  $\frac{dE}{dT}$  為負號數 (或  $\Delta S$  為負) 時，雖稱之為由周圍吸收之熱，然於實際則成為吐出於周圍之熱。即當此之時， $-\Delta F$  之實際之值較  $Q$  為小，由  $Q$  減去  $T \cdot \Delta S$  或  $T \cdot \frac{dE}{dT}$  之所餘數值，即為起電力，為有效之工作。

**3. 電池內之吸熱及發熱** 以上所述，為於一定溫度  $T$  使電池工作時之情形。電動勢之溫度係數  $\left(\frac{dE}{dT}\right)$  為正之時 (溫度愈高則起電力愈大)，即如上述，電池於恆溫  $T$  度作用之時，由周圍將熱吸收。其熱量為  $T \cdot \frac{dE}{dT}$ 。若其電池不能吸取此熱量時 (例如電池為不良導熱體所包裹時)，則將如何？此時必至奪去電池本身之熱，因之電池漸次變冷。溫度降下則電動勢變小。於是其結果乃為放電漸次弱小。 $\frac{dE}{dT}$  為負之時，則電池於恆溫工作之時，放出  $T \cdot \frac{dE}{dT}$  (絕對值) 之熱於其周圍。若此時熱之授受不甚迅速，則電池本身之溫度漸昇，電動勢漸次減少。其結果亦為放電漸次弱小。鉛蓄電池及鹽基性蓄電池之電動勢溫度係數為正。故當放電之時，則有漸冷之傾向。當充電時，則有漸熱之傾向。

## 第六節 各種活性物質之電位及容量

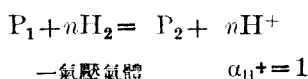
供實用之活性物質，必須適合種種條件。今先將此等條件中之基礎者之電位及容量，於此述之。至於其他各條件則待諸次節。

**1. 陽極活性物質之電位** 如第二節所述，陽極活性物質 (以  $P_1$  表

之)務以電子親和力巨大者為宜。即



之變化,宜發生巨大之  $-\Delta F$ 。因遊離狀態之電子之遊離能力難於具體的處理之,故將其與標準氫電極(即於氫離子之活動量  $\alpha_{H^+}=1$  之溶液中與一氣壓氫氣平衡之電極。參考電化工業第二篇第二章第一節)。配合而測定其電池之起電力  $\epsilon_h$ 。依此而求次述變化之  $-\Delta F$



其值愈大即  $\epsilon_h$  愈高,則就電位之點而言,愈適為陽極活性物質之用。關於活動量  $\alpha$  可參考電化工業第二篇第一章第四節。

電位之高低,非只左右於 P 之種類,依  $P_1$  及  $P_2$  之狀態亦生差異,如次式所示,  $P_1$  之活量愈大,  $P_2$  之活量愈小,則其電位愈高。然其約略之位置,則依標準電位  $E^0$  而決定(參考電化工業第二篇第二章第一節)。

$$E_h = E^0_{P_2/P_1} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{P_1}}{\alpha_{P_2}}$$

於 25°C.       $E_h = E^0_{P_2/P_1} + \frac{0.05915}{n} \log \frac{\alpha_{P_1}}{\alpha_{P_2}}$

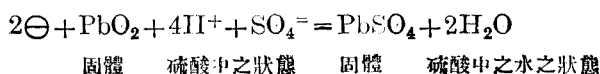
例如硫酸銅水溶液中插入銅板,發生  $Cu^{++} + 2\ominus \rightarrow Cu$  變化之電極,則

$$E_h = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \alpha_{Cu^{++}}$$

於 25°C.       $E_h = 3.3448 - \frac{0.05915}{2} \log \alpha_{Cu^{++}}$

硫酸銅之濃度 ( $m$ ) 愈大則  $\alpha_{\text{Cu}^{++}}$  愈大, 故其電位愈高。惟濃度增加, 則活動量係數  $\gamma$  減少, 故  $m$  雖增加而  $\alpha$  ( $\alpha = m\gamma$ ) 不與  $m$  成正比例而增加。又  $E_h$  之值受  $\alpha$  之對數值之影響, 故依增加硫酸銅之濃度, 其  $E_h$  之增高程度, 殊非顯著。

茲舉稍為複雜之例觀之。鉛蓄電池之陽極變化若簡單示之則為:



其電位為 
$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\alpha_{\text{H}^+}^4 \cdot \alpha_{\text{SO}_4^{2-}}}{\alpha_{\text{H}_2\text{O}}^2}$$

硫酸愈濃, 則  $\alpha_{\text{H}^+}$  及  $\alpha_{\text{SO}_4^{2-}}$  皆愈大,  $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$  則愈小 (依其水蒸氣張力變小亦足明之)。故  $E$  高。

茲示數種氧化劑之電位如次。

氧化劑	溶液濃度 單位為 $N$ (normal)	單極電位 $\epsilon_h$ 常溫
$\text{PbO}_2$	1.0 $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{PbSO}_4$ 飽和	+1.595 v
$\text{MnO}_2$	0.5 $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0.05 $\text{MnSO}_4$	1.46
$\text{MnO}_2$	0.1 $\text{KOH}$	0.42
$\text{Ni}_2\text{O}_3$	2.8 $\text{KOH}$	0.48
$\text{As}_2\text{O}_2$	1.0 $\text{NaOH}$	0.59
$\text{CuO}$	1.0 $\text{NaOH}$	0.33
$\text{IO}_3^-/\text{I}_2$	1.0 $\text{HIO}_3$ , $\text{I}_2$ 飽和 (於 $25^\circ\text{C}$ .)	1.16
$\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2$	1.0 $\text{HBrO}_3$ , $\text{Br}_2$ 飽和 ( $25^\circ\text{C}$ .)	1.45
$\text{HClO}/\text{Cl}_2$	0.5 $\text{HClO}$ , 0.5 $\text{H}_2\text{SO}_4$	1.59
$\text{HNO}_3$	35%	1.09
$\text{HNO}_3$	95	1.16

電位太高之物，能將水分解而生氧氣，而其自身則被還原。故於實際難使用之。

2. 陰極活性物質之電位 陰極活性物質，務以電子親和力微小而電位低者為宜。若陰極活性物質  $N_1$  失去電子而成  $N_2$ ，則必須  $N_1 \rightarrow N_2 + 2\ominus$  之變化容易發生，而此  $N_2$  之電子親和力為極小者。故做前式書之，則

$$E_h = E^0_{N_1/N_2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{N_2}}{\alpha_{N_1}}$$

$E_h$  之值務求其小，或則為負數之大者，即須其為低者是也。 $E_h$  之位置雖約略依  $E^0$  而定。但若  $N_2$  之活動量愈小， $N_1$  之活動量愈大，則  $E_h$  愈低。

例如對於鋅之陰極，希望其  $Zn \rightarrow Zn^{++} + 2\ominus$  ( $N_1$  相當於  $Zn$ ,  $N_2$  相當於  $Zn^{++}$ ) 之反應容易發生。

$$E_h = E^0_{Zn/Zn^{++}} + \frac{RT}{2F} \ln \alpha_{Zn^{++}}$$

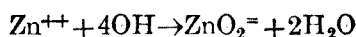
於 25°C. 
$$E_h = -0.7581 + \frac{0.0595}{2} \log \alpha_{Zn^{++}}$$

$Zn^{++}$  之活量  $\alpha_{Zn^{++}}$  則冀其小。

電池開始作用，陰極之鋅溶解 ( $Zn \rightarrow Zn^{++} + 2\ominus$ ) 時，溶液中  $Zn^{++}$  漸次積蓄，電位漸次高（但此時之上昇不甚顯著）。為保持其不甚上昇， $\alpha_{Zn^{++}}$  就全體而言成為小值之故，可採取一有效手段。即使鋅勿成  $Zn^{++}$  而使之成為錯離子是也。例如電解液中豫先混入苛性鹼類，則其反應如



次。



即鋅成鋅酸離子  $\text{ZnO}_2^{=}$ ，而  $\text{Zn}^{++}$  之活動量可保極小。

茲舉陰極的反應之標準電位數例觀之。

陰極反應	$E^0$ 25°C. ( $\epsilon_h$ )
$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{++}$	-0.7581 v
$\text{Fe} \rightarrow \text{e}^{++}$	-0.441
$\text{Cd} \rightarrow \text{Cd}^{++}$	-0.3976
$\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{++}$	-0.136
$\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{++}$	-0.122
$\text{H}_2 \leftarrow 2\text{H}^+$	0

陰極活性物質之電位雖以低為宜，然若過低，則水為之分解而生氫氣。而其結果，遂至不能實用。例如鹼金屬（Na 之  $E^0 = -2.7125$  v）是也。鋁質其電位亦屬過低，易為水所侵蝕，故不適用。

**3. 容量之限度** 電池所能供給之電量稱為其容量。在實用上，則不能謂其所供電流雖電壓極低亦皆適於用。故實際供電，必須在某一定電壓以上（其電壓依用途而異）。電池於此一定電壓所能供給之電量，乃稱之為其電量。

一定量之活性物質所能放出之電量原屬有限。適用 Faraday 氏定律於其起電變化，其限量即可由是知之。次表所示乃其極度之量。苟稍有無效之消費，即不能達斯成績。AH 表 ampere-hours。

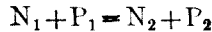
起電變化之要點	1 AH 所需之 P <sub>1</sub> 或 N <sub>1</sub> 之量 (g.)
陽 極 劑	
P <sub>1</sub> P <sub>2</sub>	g./AH
Cu <sup>++</sup> →Cu	1.18
CuO→Cu	1.49
PbO <sub>2</sub> →PbO	4.45
2MnO <sub>2</sub> →Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.24
Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub> →2NiO	3.08
Ag <sub>2</sub> O <sub>2</sub> →Ag <sub>2</sub> O	4.63
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> →Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.83
Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> →Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.63
陰 極 劑	
N <sub>1</sub> N <sub>2</sub>	
Zn→Zn <sup>++</sup>	1.22
Al→Al <sup>+++</sup>	0.33
Fe→Fe <sup>++</sup>	1.04
Pb→Pb <sup>++</sup>	3.87
Cd→Cd <sup>++</sup>	2.10

例如有乾電池，其混合劑中二氧化錳之純粹量為 100 g.，則不論其條件如何良好，亦不能供給  $\frac{100}{3.24} = 30.9$  AH 以上之電量。於實際上，其所能供給之電量當較此遙少。

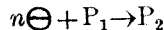
### 第七節 實用電池之各重要條件及實用電池之種類

前節所舉之各種陽極及陰極活性物質非皆適於實用之電池。然則，其適於實用電池者，究為若何之物？茲順述之。

1. 陽極陰極之配合 茲先述陰陽兩極配合之方法。若一方用易失電子之陰極劑 ( $N_1 \rightarrow N_2 + n\ominus$ ), 而他方用電子親和力巨大之陽極劑 ( $n\ominus + P_1 \rightarrow P_2$ ), 則無論如何配合, 亦得構成電池。即



此乃



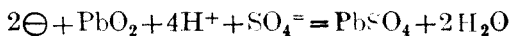
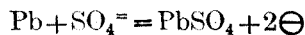
兩反應之電子親和力之競爭。因  $P_1$  較  $N_2$  為有力, 故其反應可視為由  $N_1$  而奪去電子。因是, 此電池之起電力  $E$  等於陽極電位  $E_+$  與陰極電位  $E_-$  之差。即

$$E = E_+ - E_- = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{P_1} \cdot \alpha_{N_1}}{\alpha_{P_2} \cdot \alpha_{N_2}} \dots \dots \dots (5)$$

但 
$$E^0 = E^0_{P_2/P_1} - E^0_{N_2/N_1}$$

此電池之起電力當  $P_1, N_1$  之活動量愈大,  $P_2, N_2$  之活動量愈小時, 愈為強大。

例如當鉛蓄電池放電之時,



就全體而言, 則為  $PbO_2 + 2H_2SO_4 + Pb = PbSO_4 + 2H_2O + PbSO_4$

其起電力於 25° 為  $E = 2.0176 + 0.05919 \log \frac{\alpha_{H_2SO_4}}{\alpha_{H_2O}}$

2. 實用上各重要條件 如是構成之電池, 欲其適於實用, 必須備下列之各重要條件。

1. 務以少量之活性物質而供給大量之電量。
2. 電池之電動勢強大。不獨電路開放時其電動勢須大，即當取用電流之際，其電壓（即電勢）之減低須少。（標準電池唯電壓乃為重要。使用之時幾不消耗電流，故此條件無關重要。）
3. 自己放電微小。即在保存期間其活性物質之徒然耗費者少。
4. 電池之內電阻微小。
5. 電池之製造費低廉。

**3. 電壓之維持** 上述各條件中，關於第一條件之限度，前既述之。至於其實際之容量則與第二條件有密切之關係。蓋因其須維持某實用範圍之電壓而供給電流，故第二條件，關係重大。

就其第二條件而觀之，則關於電路開放時之電池電動勢，既於第四、五、六各節述之。然於實際，則當使用電池之時，其電動勢不致減低，乃為重要之事。電壓減低多少，固不可避免；然有時則因其減低過甚，遂致電路開放時有強大電動勢之電池，亦因之而不適用者，往往有之。取用電流，其電壓即行減低，斯為何故？究其主因，則為維持電壓之起電化學變化常不能追隨電流之耗費而進行，有以致之。故電壓減低，乃為電流及起電化學變化速度之相對的關係。電流大時，電壓之減低因之顯著，而電流小時，則足以維持其電壓，不致變動。

起電化學變化，多於固體及液體間之境界面行之。例如起於電極之銅與電解液中之銅離子之間，又或起於如二氧化錳之固體活性物質之表面者是也。當境界面發生電化學變化時，則於一方漸次積蓄其變化之生成物（即殘骸），而於他方則呈新鮮活性物質之不足。故隨反應之進

行，須有新鮮活性物質越出殘骸而供給，或則尚未參加反應之活性物質（因位置關係）須行反應。是於取其電流，則活性物質減少，因之其境界面積減少，而電解液中之活性物質擴散時所經路程延長，且反應殘骸逐漸積蓄。依此諸種原因，起電化學反應遂成遲慢，電池之電壓漸趨低微。苟將此等原因除去，則電壓之減低大部可以避免。此外依內電阻之增加，而趨之電壓減低亦復有之。

4. 自己放電 電池除起電反應之外，其陽極劑不宜因他種原因而受還原 陰極劑不宜因他種原因而受氧化。此種現象之中，其最常發生者，是為鋅陰極之化學的溶解。鋅為強還原性之金屬（成離子傾向大），故與鋅接觸之電解液中，有重金屬（其成離子傾向大低較鋅為小）存在之時，能將其重金屬逐出溶液之外（例如  $Zn + Cu^{++} \rightarrow Zn^{++} + Cu$ ）使析出於鋅面上。於是構成  $-Zn/$  電解液/ $+$ 重金屬 $+$ 之電池。且鋅與此金屬形成短絡。普通之重金屬其氫過電壓大概較鋅為小（當然較鋅之氫過電壓為大之重金屬亦非全無，不過其數甚少耳），故氫容易析出於此金屬之面。恰似為  $Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{++} + H_2$  反應所生之氫設一出口。因之一方則鋅溶解，他方則氫發生於金屬之面。此變化耗費鋅極，即所謂自己放電者是也。故使用鋅極之電池，宜力避銅、鎳、銻等之混入液中。

屢起自己放電之他例，為有兩個原子價如  $Fe^{++}$ ,  $Fe^{+++}$  且極易互相轉變之物質存在之時。此時  $Fe^{++}$  擴散而至陽極，於斯受氧化而為  $Fe^{+++}$ 。此  $Fe^{+++}$  擴散而至陰極，為陰極劑所還原而復為  $Fe^{++}$ 。此種作用繼續進行，則適如以  $Fe^{++}$ ,  $Fe^{+++}$  為中間物質，其陽極劑不涉起電作用而將陰極劑氧化。鐵之一物，極易混入。故於電池須特別注意避

免之。

5. 內電阻 關於內電阻，則其問題涉及電極、電解液，電極與電解液之境界面等之電阻。若用隔膜，則隔膜之電阻，又或所用活性物質為固體粒（例如乾電池之  $\text{MnO}_2$ ，鉛蓄電池之  $\text{PbO}_2$  及鉛粉等）則其固體粒本身之電阻及粒與電極間，粒與粒間，粒與電解液間之境界面等之電阻，皆成問題。

此等電阻之中，若其電極為金屬，則其電阻甚少，與其他部分之電阻相較，則往往可無視之。電極為炭質時亦然。故電阻之問題，不在電極而在其他諸點。就固體粒本身之電阻而觀之，則一般金屬之高級氧化物之電導性較良。 $\text{PbO}_2$ ， $\text{MnO}_2$ ， $\text{CuO}$  等即為此例。 $\text{Ag}_2\text{O}_2$  亦然。陽極起電變化進行之時，此種高級氧化物變為低級氧化物而乏導電性。電池之內電阻因之增加。固體粒與固體粒間及粒與電極或電解液間之境界面之電阻，則受複雜之因子所左右。

使用固體粒狀活性物質時，往往混入石墨以助其導電性。

強酸之時，其電解液之電阻小。使用隔膜則電阻增大。普通將電極間之距離減少，並使電極之有效面積增大，則電阻減少。

其次價格一點，關係亦大。縱其製品特為優秀，苟價格過高，則亦難供實用。陰極之多用鋅及乾電池之用  $\text{MnO}_2$  者，雖有他種原因，然就廉價而言，亦一重要原因也。

6. 各種實用電池 能適合上述各種條件而供實用之活性物質，為數不多。就陰極劑而觀之，則鐵之電位頗低（參考本章第六節）而又價廉。似適為陰極劑之用。然鐵有時易變為不活動狀態（參考電化工業

第二篇第二章第二節)，對起電的不再溶解。或則於活動狀態之時，為電解液所侵而發生自己放電（鐵之氫過電壓力小），或則一經溶解（於酸性或中性溶液則溶解，於鹼基性溶液則生氫氧化鐵之沈澱）則生  $Fe^{++} \rightleftharpoons Fe^{+++} + \ominus$  之關係，而易起自己放電等種種之缺點。故不適實用。鋁之還原力大而當量小（鋁之 9 g. 相當於鋅之 32.7 g.），其價亦廉。然因過低，不獨酸或鹼皆能侵蝕之，即鹽類之水溶液亦能使之不涉起電作用而受侵蝕。故從來皆視為無望，而少研究之者。

是故，從來之陰極材料皆限於鋅。惟標準電池用鎘之汞齊，鉛蓄電池用鉛等，乃為例外。

陽極活性物質種類甚多。茲舉示各種實用電池之主要構造如次。

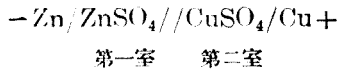
構造之種類	重要電池名	主要構造		
		陰極	電解液	陽極
二液電池	Daniell 電池	Zn	ZnSO <sub>4</sub> // CuSO <sub>4</sub>	Cu
	Grove 電池	Zn	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> // HNO <sub>3</sub>	Pt
	Bunsen 電池	Zn	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> // HNO <sub>3</sub>	C
固體氧化劑電池	LeClanché 電池	Zn	NH <sub>4</sub> Cl	C·MnO <sub>2</sub>
	普通乾電池	Zn	NH <sub>4</sub> Cl	C·MnO <sub>2</sub>
	Lalande 電池	Zn	NaOH	Cu·CuO
	過氧化鉛電池	Zn	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	PbO <sub>2</sub>
液體氧化劑電池	重鉻酸電池	Zn	H <sub>2</sub> CrO <sub>7</sub>	C
	Daniell 電池亦有液體氧化劑	(CuSO <sub>4</sub> )		
氣體氧化劑電池	Féry 電池	Zn	NH <sub>4</sub> Cl	C 空氣

此等電池之中，Grove, Bunsen 等電池現幾不用。乾電池用途最廣。其他各電池其性質各有特色，故其用途亦稍異。

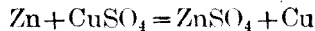
## 第二章 各種濕式電池

### 第一節 硫酸銅電池

丹尼爾氏電池爲此種電池之代表。此外尙有一二種，乃由是而稍加變更者。丹尼爾電池之構造如次：



其基礎的起電化學變化爲



關於其他副變化之詳細說明，可參考第一章第四節。

對此基礎起電化學變化，應用第一章第七節之(5)式，則此電池之電動勢  $E$  於  $25^\circ\text{C}$ . 時爲

$$E = 1.1029 + 0.029 \log \frac{\alpha_{\text{Cu}^{++}}}{\alpha_{\text{Zn}^{++}}}$$

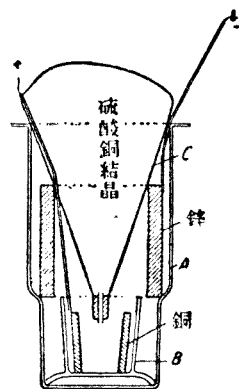
觀此式可即明白者，爲陽極方面使用愈濃厚之硫酸銅溶液，陰極方面使用愈稀薄之硫酸鋅溶液，則愈爲有利是也。故陽極溶液使用硫酸銅之飽和溶液，且添加硫酸銅之結晶，以保持其飽和狀態。其次，陰極溶液雖亦使用硫酸鋅之稀薄溶液，惟純水則因其導電度小，不適於用，故普通多用硫酸鎂等之溶液。此電池之起電力約爲  $1.1 \sim 1.2 \text{ v}$ 。

此電池有數特長之處。即電動勢之變動微小，及其裝置整潔，且不



致發生惡劣氣體等是也。然有一大缺點，即  $\text{Cu}^{++}$  進至陰極室而析出於鋅面，因是形成  $-\text{Zn}/\text{電解液}/\text{Cu}^{++}$  之短絡電池，而徒耗鋅極（參考第一章第七節）。若欲免此患，故於陽極溶液及陰極溶液之間裝置隔膜，則電的電阻增加。且僅用隔膜，亦終不能完全阻絕  $\text{Cu}^{++}$  之進入陰極室。但  $\text{Zn}^{++}$  侵入  $\text{CuSO}_4$  液中則無妨礙。故對於實用之硫酸銅電池，皆努力研究其不用隔膜而能制止  $\text{Cu}^{++}$  進入陰極室之方法。

硫酸銅之飽和溶液其比重甚大。利用此性質，即為其方法之一。將硫酸銅之飽和溶液貯於下層，而其上層則盛較輕之陰極溶液。圖為邁丁革 (Meidinger) 電池，即依此理而構成者。容器為玻璃所製。陽極位於下方，為鉛製圓筒，然瞬即為銅所被覆。陰極位於上方，為圓筒狀之厚鋅板。電池作用之時，陽極溶液因其中之  $\text{CuSO}_4$  減少，故其比重減少，於是浮昇於上面之硫酸銅結晶貯藏瓶中，而此瓶中之比重較大之飽和溶液，則流落下部，因是陽極溶液常得保持其濃度。



第 1 圖

其他一方法，則為利用電池作用時， $\text{Cu}^{++}$  向陽極而進行之性質者。使電流通不絕，則能防  $\text{Cu}^{++}$  向陰極室而進行。有某種電報機適合於此種條件，故至今猶採用此種電池。

此電池之內電阻較大，普通約為數歐 (ohm)。然遠距離電報線之電阻甚大，故如斯微小之電池內電阻，毫無妨礙。所用電流為數百毫安 (mamp) 以下者。

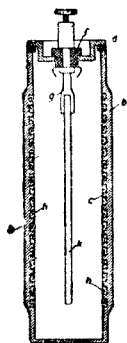
## 第二節 氧化銅鹽基性電池

此電池之構造為  $-Zn/NaOH/CuO+$ 。昔時 Lalande 氏及 Edison 氏皆曾製之。現今則有冠以 Cupron 或 Wedekind 等各種之名者。此等電池之構造及其活性物質之製法雖各有不同之處，然其大致則同。其容量有甚大者（例如 1000 AH，重 50 kg.）。其電流則有達至十數安 (amp) 者。

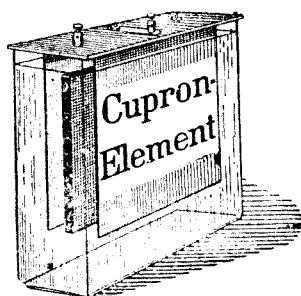
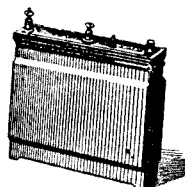
陰極為純鋅製厚板，其形狀則依電池之形而異，有四角板狀者，有圓筒狀者；又有將其表面用水銀使之成為汞齊者。電解液為苛性鈉溶液，其濃度普通為 14~20%，其更濃者亦可。然若過濃（例如 26%）則於低溫度時（例如 0°C.），電池容量為之減少。

陽極活性物質之製法可分二種。其一為將粉狀或粒狀或小薄片狀之氧化銅盛於多孔如篩或多孔質之容器中而為之。其他一方法，則為燒製。例如美國所用之一法，是為將氧化銅研成微粉，添加苛性鈉或硫酸銅等黏結劑而搓捏之，其次用巨大壓力壓成適當形狀之後，將之焙燒使之凝結，其表面使之還原為銅，俾與電極易於傳電者是也。Wedekind 電池（第 2 圖）之陽極亦為燒製而成者。電池之容器  $b$  為鑄鐵所製之箱，其箱之內面  $h$  塗布用氯化銅溶液搓捏成糊狀之氧化銅及銅之混合物，將之焙燒而成陽極。 $k$  為陰極。Cupron 電池之陽極則為將氧化銅壓着於銅網而燒成者。

此種電池之容器多用玻璃製品，而使用陶器或鑄鐵製品者，間亦有之。

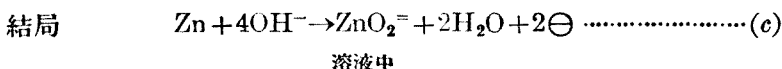
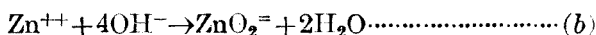
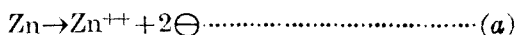


第 2 圖



第 3 圖

就陰極之起電變化而言，則如 (a) 式所示，鋅漸溶解。然其溶液為濃厚鹼液，故立即生成  $ZnO_2^{=}$  錯離子如 (b) 式所示。故其起電變化，結局可視為如 (c) 式所示。

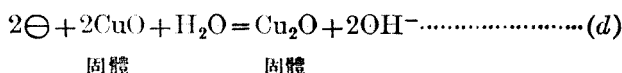


如是，放電之際，鋅酸鈉 ( $Na_2ZnO_2$ ) 生成於電解液中，溶液之比重增加。故溶液不受搖動之時，其較重溶液漸由陰極表面而沈降於容器底部，而富於  $NaOH$  之較輕溶液則浮昇上層。如斯，溶液中常起分層。若鋅極位置，在富於鋅之較重溶液之部分，則電池之電動勢降低。故無論何種電池，其陰極之下，皆留有廣闊之餘地以避免此弊。

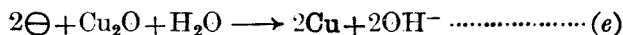
此電池之溶液中，鋅離子 ( $Zn^{++}$ ) 之濃度極小，故鋅極之電位甚低。大約  $\epsilon_h = -1.2 v$ 。

電池放電之時，陽極之氧化銅爲之還原。若將陽極由液中取出於空氣中加熱，則復變成氧化銅仍生效力。如是，可反覆使用之。故限制此電池之容量者，不在陽極而爲陰極之鋅板。於理論上，對於 1 AH 之電量須消費 1.22 g. 之鋅，而於實際，則需鋅 1.5 g.，即其效率約爲 80% 是也。苛性鈉之使用量，則對於鋅量稍爲過剩。

陽極之起電變化，可分二級。第一級爲相當於  $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$  之變化。其間雖經過種種之變化（詳言之則在  $\text{CuO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_2$   $\rightleftharpoons \text{Cu}^{++} + 2\text{OH}^-$  之平衡狀態中之  $\text{Cu}^{++}$ ，因起電變化之  $2\ominus + 2\text{Cu}^{++} \rightarrow \text{Cu}_2^{++}$  反應而生  $\text{Cu}_2^{++}$ 。又因其在鹽基性溶液中，故此  $\text{Cu}_2^{++}$  隨  $\text{Cu}_2^{++} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{CuOH} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  之平衡而生  $\text{Cu}_2\text{O}$ ），而其結果則如 (d) 式。



第二級爲相當於  $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}$  之變化。其結果則如 (e) 式。



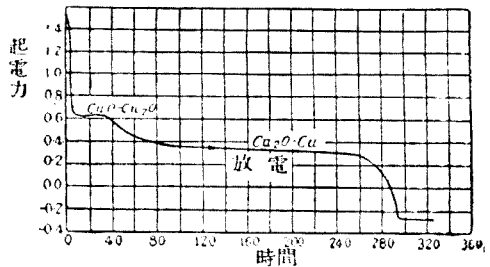
就電池全體而言，將陰極之 (c) 之反應與陽極之 (d) 或 (e) 之反應相配合，且連同  $\text{Na}^+$  一併考慮之時，則成下記之兩級之基礎起電變化。

級次	起電變化	約略電壓
第一	$\text{Zn} + 2\text{NaOH} + 2\text{CuO} \rightarrow \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}_2\text{O}$	1.08 v
第二	$\text{Zn} + 2\text{NaOH} + \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{Cu}$	0.87

電動勢（即起電力）之計算式則其第一級與第二級相同，有如次式。惟  $E^0$  之值則屬第二級者較屬第一級者爲小。

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\alpha_{\text{OH}^-}^2}{\alpha_{\text{ZnO}_2} = \alpha_{\text{H}_2\text{O}}}$$

於實際放電試驗時，此第二級變化之表現如第 4 圖 (Johnson 氏之實驗) 所示。但圖中之曲線，乃一定電流放電中之陽極電位對其同一溶液中之氫極而測得者。其初時之特別高電位，多謂為空氣使然。其次，於理論上，第一級變化 ( $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$ ) 與第二級變化 ( $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}$ )，其電量必須相等。然於此實驗，則關於第二級者小而第一級者大。此蓋因依第一級變化而  $\text{CuO}$  減少時，僅依  $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$  之變化不能維持一定之電流， $\text{CuO}$  雖仍存在，而第二級變化之  $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}$  既開始進行，當此進行中，其殘餘之  $\text{CuO}$  亦仍進行  $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$  之變化故也。其最後之低電壓 ( $\epsilon_n = -0.3 \text{ v}$ ) 則因氫之放電而起。



第 4 圖

氧化銅幾不溶於鹼液，故因銅析出於鋅面而行自

己放電者極少，然亦非絕對無之。故有添加少量之硫代硫酸鈉 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) 於電解溶液中，使氧化銅之表面變為硫化銅以減少其溶解度，而使其自己放電更少者。其他類此方法，尚有數種。

氧化銅電池因其電解液之導電性良好，故內電阻微小。小號電池約為  $0.0x\Omega$ ，大號電池為  $0.00x\Omega$ 。其電壓最初在  $1.0 \text{ v}$  以上，隨放電而降低，可使用至  $0.6 \sim 0.5 \text{ v}$  之程度。電池之大者有達  $1000 \text{ AH}$  者，前既

述之。

### 第三節 鎳標準電池

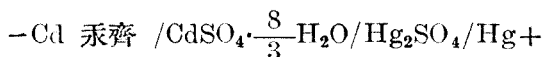
標準電池之目的，為供給一定不變之電動勢。故此種電池其電動勢能保持一定，乃為最要。例如因製造法之些少錯誤，而其電動勢不致發生巨大變動，及因室溫之微差其電動勢無大變化（即其電動勢之溫度係數微小）等，皆為重要之項。被推為標準電池者，雖其種類甚多。然在今日，則以次述之使用鎳汞齊之電池為最良。國際間現採用之。

最要之問題，斯為電極。若電極為固體金屬（例如銅或鋅），則化學方面雖極純粹，然因機械的處理之不同，其電動勢必稍生差異（參考第一章第三節），故不甚適於標準電池之用。惟有水銀，則為液體，無前述不便之點，且依蒸餾等方法易於精製。故不獨鎳汞齊電池，即其他被推為標準電池之各種電池之一方之電極，及所謂標準電極者，皆貴用之。為使溶液中之水銀離子保持一定之故，用難溶性亞汞鹽使之飽和，並添加其鹽之固體於其中，使其常保飽和狀態。鎳汞齊標準電池一方之電極為  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$  所構成，但有  $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$  之結晶共存其間。

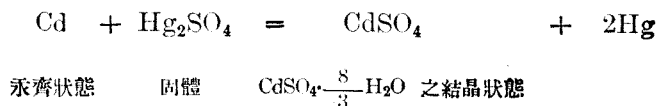
汞電極為高電極，故其相對之電極必須低；即須選取其成為離子之傾向巨大之金屬是也。然固體金屬有前述之缺點，故寧用液體狀態之汞齊。惟此時，其電動勢則依其金屬之濃度而生差異（參考第一章第三節），故欲其供給一定之起電力，必須將其濃度嚴密規定。其次，電池雖依一定濃度之汞齊而製造，若使用中其濃度發生變化之時（此變

化時常有之),其電動勢每生變化。鎘汞齊電池則 Cd 及 Hg 之比率縱稍有差異,而幸有不變其電動勢之範圍存焉。即如圖所示,其汞齊之 Cd 在 5~14% 範圍內時(圖中 II 之部分)呈一定之電位。究其原因,則為於 I 之範圍乃單一之液體溶相,III 之範圍乃單一固體溶相,其溶相中之鎘愈為濃厚,則其電位愈低。於 II 之範圍則由二相而成,一為液體,一為固體。就鎘而言,則皆達飽和。鎘之含量縱稍有變化,亦不過變更其固相液相間之量之比率,各濃度則毫無變化,故其電位不變。是以用為標準電池。為使溶液中  $\text{Cd}^{++}$  之濃度約略一定之故,用  $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$  飽和之,且使有結晶共存其間。

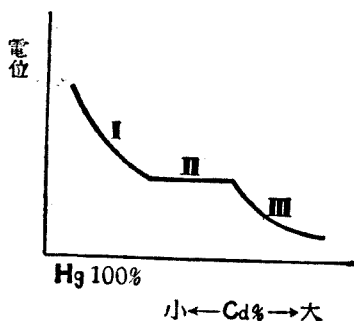
於是鎘標準電池之構造如次。



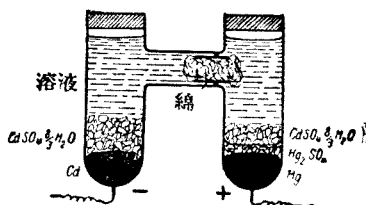
其起電變化則為



是皆為固相及液相,溶液中濃度之變化可謂無之。此亦為維持其電動勢



第 5 圖



第 6 圖

一定之原因。其電動勢之計算如次。

$$E = 1.0183 - 4.06 \cdot 10^{-6}(t - 20^\circ) \\ - 9.5 \cdot 10^{-7}(t - 20^\circ)^2 + 1 \cdot 10^{-8}(t - 20^\circ)^3$$

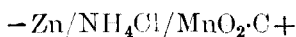
其溫度係數甚小。



### 第三章 乾電池

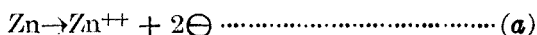
#### 第一節 概說

現今普通所用乾電池其構造與 Le Clanché 電池相同。即



其電解液選用濃厚者，並用吸收劑吸收之，或用其他方法，俾電池橫臥之時，亦不致有流出之虞。陽極使用炭質，其周圍置二氧化錳之細粒以供給氧化力。惟普通多混石墨粉於其中而改良其導電度。

當放電之時，陰極之鋅依起電變化溶解而生  $Zn^{++}$ 。

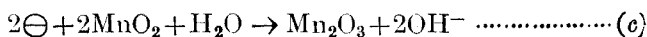


依陽極起電變化所生之  $NH_3$  與  $Zn^{++}$  化合，而生  $Zn(NH_3)_2^{++}$  錯離子，是為正當變化。



若情況不佳時，則生成氫氧化鋅。 $Zn(NH_3)_2Cl_2$  易溶於水。惟  $Zn(OH)_2$  則屬難溶性之物，故成為固體而析出，妨礙其他各種離子之通行，而增加內電阻。

關於陽極之基礎電化學變化，雖有諸種異說，當以次說為正；即  $MnO_2$  僅還原至  $Mn_2O_3$ ，而不至達  $Mn_3O_4$  或  $MnO$  之程度是也。

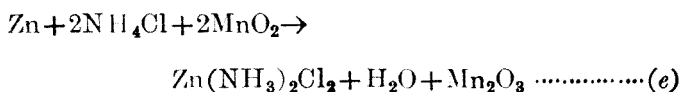


此處所生之  $OH^-$  與溶液中多量存在之  $NH_4^+$  結合而生  $NH_3$ ：



$\text{NH}_4\text{OH}$  為弱鹼屬，且依 (b) 之反應， $\text{NH}_3$  立即被固定，故 (d) 之反應原易發生。然  $\text{OH}^-$  往往與  $\text{Zn}^{++}$  作用，局部生成氫氧化鋅，既如上述。

將陰陽兩極之起電變化共同觀察，且將其電解液中共存之  $\text{Cl}^-$  亦一併考慮之時，則電池全體之基礎電化學變化有如次式：



因之，此電池之電動勢應如次式。於  $25^\circ\text{C}$ 。

$$E = E^0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{\alpha^2_{\text{NH}_4^+}}{\alpha_{2\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{++}} \alpha_{\text{H}_2\text{O}}} \dots\dots\dots (f)$$

僅就陽極而觀，則其電位依 (c) 式應為 (於  $25^\circ\text{C}$ .)

$$E_+ = E_0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{\alpha_{\text{H}_2\text{O}}}{\alpha^2_{\text{OH}^-}} \dots\dots\dots (g)$$

至於其實際是否如斯，將於第二節詳述之。

在實際上，乾電池之電路開放時，其電動勢為  $1.5 \sim 1.6 \text{ v}$ ，其達  $1.8 \text{ v}$  者亦往往有之。依  $\text{MnO}_2$  之電位而言，則達如斯巨大之電動勢，實不可能。故多認此種現象乃因二氧化錳粒所吸收之空氣中所含氧而發生。此說雖近於理，惟尚未獲確證。乾電池放電之時，其電動勢立即降至  $1.0 \text{ v}$  左右。依其用途，可使用之，至其電動勢達  $0.9 \text{ v}$  或  $0.7 \text{ v}$  之時。

乾電池之製法，雖在今日，亦猶以經驗為主，其理論上不明之點甚多。

## 第二節 乾電池所用之二氧化錳

二氧化錳爲乾電池材料中最重要之物，從來多用天然產之軟錳礦。歐洲之 Caucasus，美洲之 Montana 州，及南洋之爪哇(Java)等地皆爲著名產地。惟近年來，各國多採用人造之二氧化錳，尤以德國爲甚。

1. 必具之性質 天然產出之二氧化錳，有適於電池及不然者。故必須選擇。而選擇之條件約屬三點：

- (1)  $\text{MnO}_2$  之含量
- (2) 不純物之性質及其量
- (3) 物理的構造及性質

$\text{MnO}_2$  含量愈大，愈爲有用。其及 80~85% 者既堪使用。其在 90% 以上者亦間有之。 $\text{MnO}_2$  含量無論其如何之高，苟屬有害之夾雜物質，則雖屬少量，亦不宜含有之。促進自己放電（以鋅之侵蝕爲主）之物質，如 Fe, Cu, Ni, Co 等，皆不宜含之（參考第一章第七節）。然若此等物質爲不溶性化合物時，則無妨礙。天然產二氧化錳中常有微量之銅化合物存於其間；若 Cu 之量達 0.1% 時，即屬不良。又依其產地，有含 Ni 或 Co 者，是皆不良。Fe 之分量務須在 1% 以下。

其次，難以明瞭者，爲物理的構造及其性質。實際用於電池之鑛石，依其種類而有良否之分。其良否之原因，若僅依(1)(2)兩點，實難於充分說明之。故(3)乃被視爲重要。二氧化錳須爲多孔性，而其過於硬者不良。此等性質之外，依其粒子（或粒之表面）構造之不同，而有反應難易及與石墨密着性之良否，或含水性之大小等之差異。此等性質，皆能影響其適於電池與否者也。關於此點，希參觀後段。

2. 天然產二氧化錳之種類 天然產之二氧化錳種類甚多。德國則

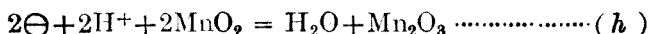
總稱之爲 Braunstein。其適於乾電池之用者，爲軟錳礦 (pyrolusite, Weichmanganerz)，呈黑褐色，比重爲 4.7~5，質柔軟(硬度 2~2.5)，乃含水之  $MnO_2$  礦也。有無水之  $MnO_2$  名黝錳礦 (polianite) 者，其色與比重 (比重 4.83~5.06) 皆與軟錳礦相似，惟質較硬 (硬度 6~7)，其結晶成正方晶形。其次，有稱爲硬錳礦者 (psilomelane, Hartmanganerz)，比重爲 4.1~4.3，硬度爲 5.5~6，爲膠質狀之  $MnO_2$ ，普通多含無水矽酸，氧化鋁及其他各種鹽基性物質 (如  $MnO$ ,  $BaO$ ,  $K_2O$  等)。其成分之氧化程度，位於  $MnO_2$  及  $MnO$  之間者，亦有種種存焉。而皆各有其名，且此等各種礦質，屢共存在。polianite 與 pyrolusite 之間，予 (著者自稱) 實未見其有明顯之區別。Pyrolusite 多稱之爲水錳礦 (manganite,  $MnO(OH)$ )，斜方晶系，比重 4.2~4.4，硬度 3~4) 之假品，然用 X 線而研究其晶體構造，則所得結果，乃爲兩者之間毫無區別。且實際上使用於乾電池而呈良好結果者之中，亦有硬度較大者。故予 (原著者) 以爲 polianite 或亦可用。

呈良好結果之實用礦石中，恐或有特殊之金屬化合物爲從來所不覺者存於其間；故有依分光分析而檢驗之者；然得否定之結果。故能稱之爲起電化學變化之特殊接觸劑者，恐或無之。觀此，則於乾電池最良之物，想必爲其最純粹者矣。

**3. 二氧化錳之電位** 軟錳礦之電位與電解液中  $OH^-$  濃度之關係，從來皆認爲與理論上所期待者大異。是以，軟錳礦必非簡單之  $MnO_2$ ，而爲構造複雜之物。其果如是耶？

$MnO_2$  之電位與  $OH^-$  之關係，於理論上如 (g) 式所示，此與次式

實同一意義。



今取液中之  $\text{OH}^-$  濃度雖變而其他成分幾不變之各種電解液檢視之，此時其  $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$  可視為不變，故依 (g) 或 (h) 式，可得關係如次：

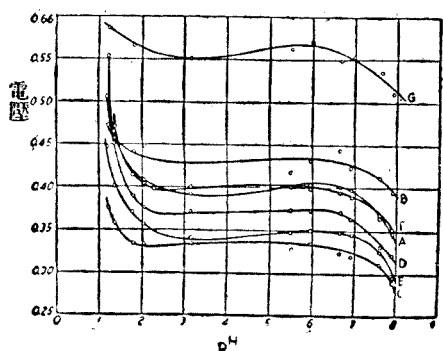
$$E = E^0 - 0.059 [\text{pH}] \dots\dots\dots (i)$$

此式之意味，乃為  $[\text{pH}]$  增加之時， $E$  即隨之而呈直線的減少，而其減少之額，則為  $\text{pH}$  每差一單位時， $E$  即生 59  $\text{mv}$  之差異是也。

Martin 及 Helfrecht 兩氏(1928)曾實際調查天然產二氧化錳之此種關係，其所得結果如圖所示。

$G$  為人造品。 $B, C, D, E, F$  等為天然產。 $A$  則屬不明者。

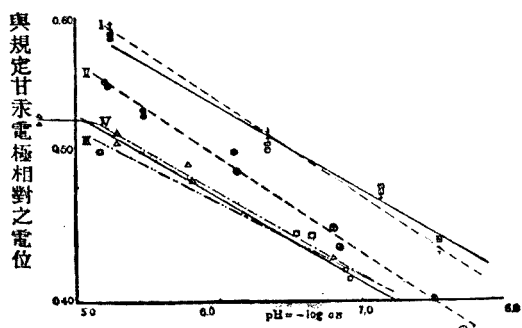
此乃以  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液為電解液，依  $\text{HCl}$  或  $\text{NH}_4\text{OH}$  而調節其  $\text{pH}$ ，以飽和  $\text{KCl} \cdot \text{HgCl}$  水銀電極為標準而測定之電位。此結果與理論上所豫期之 (i) 式不符。蓋  $E$  與  $\text{pH}$  之關係非為直線的，而有  $\text{pH}$  變化頗巨然  $E$  不甚變化之範圍。即此時生成所謂曲線之腰者是也。然依憑（著者自稱）見，則難謂此必為二氧化錳之複雜性之表現。何則，蓋 Martin 氏等所行之測定，非單用二氧化錳，而用二氧化錳與石墨之混合物，兩者之比為 2:1，充分混和之後，裝填於炭極之周圍而行測定者也。故其電解液之  $\text{pH}$ ，或依石墨粉之吸着作用等而至生變化，或更有其他原



第 7 圖

所豫期之 (i) 式不符。蓋  $E$  與  $\text{pH}$  之關係非為直線的，而有  $\text{pH}$  變化頗巨然  $E$  不甚變化之範圍。即此時生成所謂曲線之腰者是也。然依憑（著者自稱）見，則難謂此必為二氧化錳之複雜性之表現。何則，蓋 Martin 氏等所行之測定，非單用二氧化錳，而用二氧化錳與石墨之混合物，兩者之比為 2:1，充分混和之後，裝填於炭極之周圍而行測定者也。故其電解液之  $\text{pH}$ ，或依石墨粉之吸着作用等而至生變化，或更有其他原

因，亦未可知。其次，pH 爲 2~1 時，其酸性頗大；據予（原著者）之經驗，則於此程度之酸性時， $MnO_2$  既與液中之鹽酸發生作用，電解液中生成溶解狀態之氯。故其電位不依正當之關係，實不足異。實際乾電池內之 pH 原無一定，依放電而增大，惟其範圍則約爲 4~8。



I 日本北海道及美國產

+ 第 2 日測定

II 同上，石墨混合

□ 第 6 日測定

III 由日本乾電池分離之  $MnO_2$ ，石墨混合

⊕ 第 2 日測定

IV 由屋井乾電池分離之  $MnO_2$ ，石墨混合

△ 第 2 日

點線爲聯結實測值所得之線，實線表理論的傾斜

(即  $0.059 + pH$ )

第 8 圖

據予（原著者）之實驗，則於此程度之 pH 範圍內，使用二氧化錳或二氧化錳與石墨之混合物，而測定其電位（對 1 N  $KCl \cdot HgCl$  水銀極，於 25°C.），則如第 8 圖所示。E 與 pH 之關係略近於直線。

$$\text{於 I } E = 0.8475 - 0.0675 [pH]$$

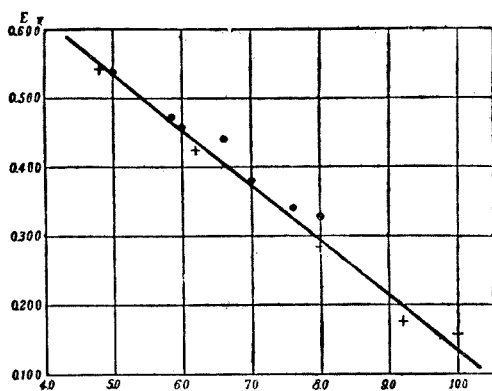
$$\text{於 II } E = 0.8075 - 0.0675 [pH]$$

又 Daniels 氏曾測定電解析出於鉛電極上之  $MnO_2$  於 pH 爲 5~10 時之電位（以 1 N  $KCl \cdot HgCl$  水銀電極爲標準，於 25°C.），將其所得之值如上式表之，則爲

$$E = 0.907 - 0.075 [pH]$$

如圖之直線所示。依此而觀，則天然產二氧化錳之電位，實無大異常態

之處。唯於(4)式，則於理論上，其 pH 之係數應為 0.059，然於實際則較此為巨。斯何故耶？究其意義，則為於 (i) 式，當兩個電子被固定時，兩個  $H^+$  隨之消滅。然事實上，則消滅之  $H^+$



第 9 圖

多於兩個(係數為 0.0675 時  $\frac{0.0675}{0.0595} = 1.14$  即多 14%，係數為 0.075 時多 27%) 是也。此殆因  $MnO_2$  成爲  $Mn_2O_3$  時，固着多少之  $H^+$  而然耳。

如是觀之，則應用於乾電池之二氧化錳，於化學的或於物理的，皆可不必要具備如歷來所思慮之複雜性質。是於化學的純粹之二氧化錳必有適於乾電池者。

**4. 人造及加工之二氧化錳** 依上所述，故知歐洲各國漸趨用人造二氧化錳者，乃為合理之舉。

從來使用人造二氧化錳之乾電池，其起電力及二氧化錳之利用率皆甚良好。惟人造二氧化錳價貴，且保存期間之生命短促，是為其缺點。二氧化錳之人造方法甚多，然多製成極微粉狀之物。對於同一容積，其充填之量，天然品遠多於人造品者，即因後者為極微粉狀故也。但依其製造方法，其充填密度巨大之物亦可得之。其次，使用人造二氧化錳之乾電池，其保存壽命 (shelf-life) 短促之原因，吾 (著者自稱)

以爲或因人造二氧化錳不純之故，即或因含有硝酸，或因含有過氧化鉛等不純夾雜物之故是也。

二氧化錳之人造方法，有將硝酸錳加熱而分解之之方法，有依直流電解可溶性錳鹽之水溶液，而於陽極析出二氧化錳之方法，又有利用交流，電解可溶性錳鹽，而獲得純粹二氧化錳之法。現在各國使用電解的製品，多獲優良成績。其次，將天然產之低級氧化錳加工而使之成爲品質優良之二氧化錳之研究，亦值注目。此外，尚有加以少量之強鹼，於空氣中煅燒之而獲優良之二氧化錳者云。

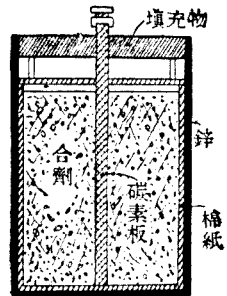
5. 他種之陽極劑 乾電池之陽極劑不必限於二氧化錳，其有氧化力及爲良電導性，且不致侵蝕鋅而價廉之物，皆可用之。從來雖有倡用種種之氧化劑者，然現尙未臻實行。此蓋因現在能如二氧化錳之廉價，而適於上述諸條件者，尙未有之故也。

### 第三節 乾電池之構造及使用材料

1. 構造 乾電池之構造，普通如次所述。最外部爲鋅罐。此罐爲容器，且兼陰極之職。有圓筒形者，有四方形者。四方形者中，更分正方形及長方形兩種。依其用途而定其形狀。容器之最內部，有碳質陽極。陽極之形，其簡單者爲圓棒、方棒、板狀等。然爲增加其表面積之故，其斷面有成爲十字形或星芒形者。陽極之周圍，以所謂配合劑者充填之。此配合劑爲二氧化錳、石墨粉及氯化銨之結晶等，用飽和氯化銨水溶液搓練而成。其製造方法，則有依巨大壓力將配合劑緊壓而使之固着於碳極，其外面用紗布或紙等包裹而緊扎之使成袋形，於是將之置於鋅罐中



者。亦有用紙板、紙料或綿花等鋪於鋅罐內，罐之中央，安放碳極而以配合劑充填其間者。如新製得之物，注以濃厚氯化銨水溶液，或則注以含有他種氯化物（例如  $ZnCl_2$ ）或甘油等物質之電解液。更有用澱粉而使之變成糊狀者，此節容後述之。其上部用瀝青或類似之物充填之。其電極為便於連絡電線之故，多附以黃銅製之



第 10 圖

接續子。關於製造，則不論中外，多用手工，然使用機械者，亦復不少。

製造乾電池之材料，皆須純粹。可溶性之重金屬化合物尤為所忌。蓋此等物質，為鋅所還原而析出其金屬於鋅面，因之生成局部電池，而促進其自己放電的侵蝕故也。其最普通而可厭者為鐵，但若其為完全不溶性之化合物，則無妨礙。

茲將此等材料，逐次述之。但二氧化錳前節已述，茲從略。

**2. 鋅** 鋅不僅須為化學的純粹物，其機械的處理，亦必須均等。關於化學方面，則銅鐵之存在，最為所忌。因其氫過電壓微小故也。製造鋅板時，須加以熱及延展等工作。此等處理，苟非全面均一行之，則依其部分其成為離子傾向有大小之差異（參考第一章第三節第三項），故此亦為成立局部電池，促進侵蝕之原因。常有添加汞鹽使鋅面化為汞齊者。如是，則表面之不均質大為緩和。又含鉛少量（例如 1%）之鋅，易於延展，且易成均質，故稱良好。實際使用之鋅，多含 1% 程度之鉛。

不論其為放電或自己放電之時，鋅之侵蝕，常希望其能全面均一。

然於實際，則往往有僅侵蝕局部，而致生孔穴者。如是，則乾電池內之電解液洩出於外。此不獨不利於其自身，當其與他乾電池共同使用之時，則其隔鄰電池之鋅罐與此乾電池之陽極得成連絡，因是全體之乾電池皆至為所侵蝕。

3. 石墨粉及石墨二氧化錳粒配合物 二氧化錳之導電性甚為不良，欲改良之，故其配合劑中，常加以石墨。惟粉末物質集合體之電阻，極為複雜（參考第一章第七節）；蓋不獨粒子自身之電阻，而粒與粒接觸面之電阻亦極有關係故也。是故，用於乾電池之石墨粉，不獨其粒子本身之導電性須良，而其能與二氧化錳密切附着之性質亦為必要。蓋密着性不良，則欲賦與一定導電度時，須混以多量之石墨。因此之故，石墨粉不獨其大小須得其宜，即其細粉之形狀亦極重要。其為微鱗片狀者，關於此點甚為優良。人造石墨粉常被謂為對於密着性甚形不足，然於美國則盛用之。

良質石墨粉與二氧化錳之附着極為緊密，此實極富興趣之事。蓋石墨無化學活動性，故不能謂其與二氧化錳之間有化學的結合。石墨之比重為 2.2，二氧化錳之比重為 4.7~5，然兩者密着之物，不能依水簸法而分離之。惟用水及適量煤油與之振盪，則石墨附着於煤油而上昇，可得分離。

關於此種粉末集合體之電阻，其粒與粒間之接觸電阻有重大之關係，前既屢述及之。此接觸電阻，乃左右於接觸之良否。故所加之壓愈大，則電阻愈小。但其壓力達充分程度之後，則雖更增加其壓力，亦不呈多大影響。故論此粉末集合體之電阻時，其壓力須為一定。Arndt 氏注

意此點而測定石墨及二氧化錳配合物之電阻。其結果如第 11 圖(甲)(K. Arndt 著, Technische Elektrochemie (1929) 581 頁)。其所示數值,雖為關於某一種石墨與某一種二氧化錳之混合物者,而非不論其為何種類皆能適用。惟其依配合比之電阻係數變化之狀態,則其他種類亦當可適用。依此而觀,則二氧化錳多時,其電阻係數忽然增大。

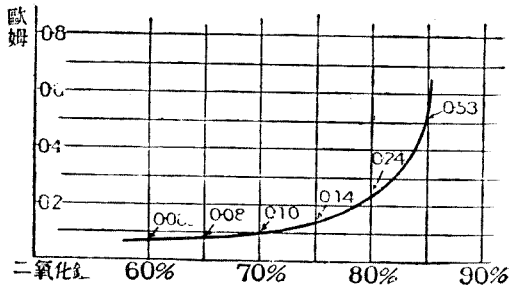
關於此配合物之導電度,予(原著者)曾簡單考察之。用比導電度  $\kappa$  以代電阻係數。設

若僅石墨粉末時其  $\kappa$  為  $A$ , 僅二氧化錳時其  $\kappa$  為  $B$ , 則含二氧化錳  $x\%$  之混合物之  $\kappa$  可依下式而計算之。

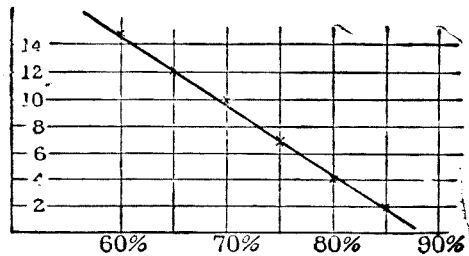
$$\kappa = A \frac{100-x}{100} + B \frac{x}{100}$$

或 
$$\kappa = A - (A-B) \frac{x}{100}$$

此即表示  $x$  增加則  $\kappa$  成為直線的減少。予(原著者)曾檢查前述 Arndt 氏實驗所得之值,以驗此關係之果否成立。由第 11 圖(甲)之曲線選取數個與  $\kappa$  電阻



第 11 圖(甲)



第 11 圖(乙)

係數相當之值，取其逆數而為  $\kappa$ ，是為次表之實測值。觀第 11 圖(乙)，可見其對於  $x$  確為直線的變化。

$x$	$\kappa$ 實測值	$\kappa$ 計算值
MnO <sub>2</sub> 之含量	cm./ohm	cm./ohm
60%	15.0	15.0
65	12.5	12.4
70	10.0	9.8
75	7.14	7.1
80	4.16	4.1
85	1.9	1.9

其直線可以次式表之。依此式計算所得  $\kappa$  之值揭於前表，與實測值甚為一致。

$$\kappa = 46.5 - 52.5 \times \frac{x}{100},$$

$$A = 46.5, \quad B = -6.0$$

依此而觀，則此範圍內之配合粉之電阻，符合於比較簡單之定律。惟  $B$  為負之事，實屬有趣。是即其空間中苟再充填  $x$  之二氧化錳時，其比導電度比單位空間（因為比導電度，即面積 1 cm.<sup>2</sup> 長 1 cm. 之空間）中僅填 100- $x$  之石墨時之比導電度  $A(100-x)$  較少  $Bx$  之數（因  $B$  為負）。其意即二氧化錳為導電性之妨礙物是也。

在於實際，兩者之配合比例，固當依電池之性質及石墨二氧化錳之性質而異。據 Arndt 氏主張，則為對石墨 1 之二氧化錳之量，從前為 3，最近為 5~6。據 Drucker 及 Finkelstein(1932)之報告，則德國於數年前，其配合劑之模範如次。

Caucasus 產二氧化錳	50
人造二氧化錳	20
石墨	25
煤	5
	<hr/> 100

然於最近，則有稍減人造二氧化錳及石墨而稍增加天然產二氧化錳之趨勢。依子（原著者）所調查，則日本有名之乾電池用軟錳礦 7，石墨 3 之比例。此與 Arndt 氏之數相較則覺石墨之比率甚大。

增加石墨粉之目的，雖在增加導電度，然其影響不止此。因其易於吸着溶液及氣體，故空氣中之氧亦為所吸着而有利於起電力。其次，則能吸着依起電變化而生之氨。

用於乾電池之石墨，以化學的純粹之物為宜。含鐵與否，須精密檢查。用熱鹽酸抽出而驗之。其成為不溶性之矽酸鹽者則無礙。

**4. 電解液之成分** 電解液通常為飽和氯化銨。為使其常保持飽和之故，添入其鹽之固體。又為使鋅表面化為汞齊之故，添加少量之汞化合物（氯化汞或氧化汞或氰化汞）於其中。更往往有添加吸水性之氯化鈣或氯化鎂等電解質者。並有謂使用氯化鎂時，雖無氯化銨亦無妨礙者。又有加以氯化鋅者，如  $\text{NH}_4\text{Cl}$  300 g,  $\text{ZnCl}_2$ （無水物）75 g, 水 1000 g 之例，是也。添加氯化鋅之目的，雖為增加吸水性，及增加  $\text{Zn}^{++}$  之濃度而減少鋅之侵蝕。惟此物使澱粉容易化成糊狀之效果極大。即於同一溫度加熱之時，含氯化鋅時比不含之時較速化成糊狀。若於同一時間加熱，則含氯化鋅時於較低溫度即可化成糊狀。此蓋因  $\text{Zn}^{++}$  為二價，其影響於化成糊狀之效力，較一價之離子為大故

也。爲除去電解液之流動性，故常使用澱粉糊。澱粉材料，美國用玉蜀黍，歐洲則用小麥。其使用方法亦分數種：將電解液及澱粉製成稀薄糊狀之物，使配合劑飽含之，然後將乾電池全體於適宜溫度中熱之，使其凝固。或則製成糊漿，然後使之流入盛於容器中之活性物質中。又或先將電解液冷卻，使其溫度在室溫之下，然後混入澱粉而注入乾電池中，俟時間經過，溫度上昇時，依氯化鋅等之作用，澱粉乃化成糊狀而凝固。第一方法，其作用最爲均勻；惟須加熱，斯爲不利。其他方法，則無須加熱。

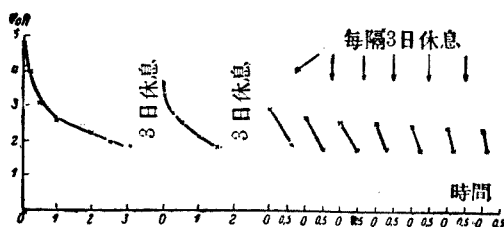
離子之導電度，於膠質中亦無大變化，斯爲通例。故如上述，用澱粉糊時，雖減卻電解液之流動性，而於導電度則無大影響。

#### 第四節 乾電池之放電特性

1. 放電時之變化概要 未經使用之乾電池，其兩極開放時之電壓（即電動勢），普通爲 1.5~1.6 v。然此電壓，依二氧化錳之性質而異。有時能達 1.7 v。其甚者，則使用特種之人造二氧化錳時，竟有達 1.9 v 者。此等特別巨大起電力，殆非只爲  $MnO_2$  之電位，必爲空氣中之氧或其他種強氧化性物質，有以致之也。

放電之時，其電壓降低。其降低狀況則依電池之性質及放電之條件而異。例如使之經大電阻而以小電流放電，或經小電阻而以較大電流放電，或爲連續放電，或爲間歇放電，其狀況自各不同。故對於其數量方面，此處未能詳述（參考後節），惟其大略則如次（參考第 12 圖）：即電壓最初急降而達 1.3~1.4 v，其後則降下程度漸緩，其曲線漸近於

水平。其次，苟不再繼續使用此電池，而俾其休息時，其電壓頗能自行回復，惟終不能達最初未使用之狀態。且再次使用之時，其電壓較



第 12 圖

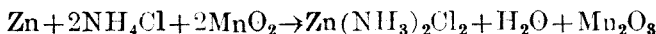
前更急降下。若再使休息，其電壓仍能回復，惟使用時，則較前益急下降。其情形如圖所示。依使用電池之目的，若其電壓降至某一定程度，或不能放出某一定程度之電流時，則其電池之生命視為已完。

電池之內電阻隨放電而激增。例如其最初電阻不及  $0.1 \Omega$  者，放電之後，竟達  $4 \sim 6 \Omega$  是也。構成內電阻者，有碳極及鋅罐之電阻，然此等電阻，其值甚小，而其變動亦小。隨放電而增加電阻之大部分，實關係於電解質；而尤以  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  及  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  之析出時為甚。

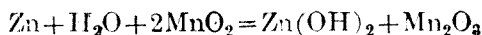
內電阻為  $R \Omega$ ，電流為  $I \text{ amp}$  時，欲克服其內電阻，則須費  $IR \text{ v}$  之電力，故乾電池之有效電壓  $e$  如次： $E$  為電池之起電力。

$$e = E - IR$$

起電之基礎化學變化如次式所示，已於 (e) 式之處詳細述之。



而其一部，則於陰極行 (a) 式之變化，於陽極行 (c) 式之變化，如下式所示，生成  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 。



此與前式生成  $\text{H}_2\text{O}$  者相反，而為消費  $\text{H}_2\text{O}$  之變化。且  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$

雖至析出，然因其為結晶性，故影響較微。至於  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ，則其溶解度小，析出之時，成為膠狀，雖微細間隙亦為所充填。電池抵抗，因之增加甚大。其次，上式之變化乃為不消費氯化銨者。乾電池往往有不符氯化銨含有量，而能生意外之大電量者，即此故也。

觀察放電時鋅極之變化，則雖其表面大抵皆已成為汞齊，然僅鋅溶解，其剩餘之水銀，則更使其內部之鋅成為汞合金。含於鋅之鉛，則漸次積蓄。其次，觀察與鋅板接觸之電解液，則  $\text{Zn}^{++}$  由陰極依起電的溶解而生，其一部則向陽極而移動（依輸率）。然前者較後者為多，故  $\text{Zn}^{++}$  漸次積蓄。 $\text{Zn}^{++}$  又與陽極所生  $\text{NH}_3$  化合而生  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{++}$ ，及其量多時，則生成  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  之結晶。放電之時，陽極方面則  $\text{MnO}_2$  粒最初由表面作用成為  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ，其次則其粒內部之  $\text{MnO}_2$  須逐漸作用，即作用層漸次向粒之深處而進行，電解質之擴散亦隨之而漸增困難。故雖粒之深處仍有  $\text{MnO}_2$  存在，然因其表面殘骸積蓄之故，其粒已歸無效，即已成為與死滅者同樣之物是也。故  $\text{MnO}_2$  粒之有效率，一般皆離 100% 甚遠（參考本節 4.）。其放電率（例如用對於配合劑 1 kg. 之電流以表之）愈大，則效率愈低。

停止放電期中，電解液及鋅汞齊之濃度不均勻之部分，依擴散作用，能使其濃度平均，電池電壓因之稍為回復。

普通鋅極電位之變化概少，而陽極電位之變化概大；電池全體之電壓變化，以陽極之變化為主。

2. 乾電池之壽命與配合劑之量之基礎的關係 支配乾電池生命之最大要素為二氧化錳。今假如有乾電池於短時間  $dt_1$  內以  $I$  amp 之電



流放電，則其消耗之二氧化錳量  $dw_1$  可表以次式。

$$dw_1 = \frac{w_0}{\varphi} I \cdot dt_1 \dots\dots\dots (I)$$

但  $w_0$  為理論消耗量，即 3.24 g./AH

$\varphi$  為  $MnO_2$  之利用效率

其次，電池當未使用時，於短時間  $dt_2$  內，依自己放電而消費之二氧化錳量  $dw_2$  可以次式表之。

$$dw_2 = S \cdot dt_2 \dots\dots\dots (II)$$

在(I)式中之利用效率，固依各種之放電條件而異，而其最重要者殆為對於  $MnO_2$  之放電率  $I/W$  ( $W$  為電池最初所有之  $MnO_2$  之量)。茲假定其關係如次。

$$\varphi = \frac{\varphi_0}{(I/W)^n} \dots\dots\dots (III)$$

$\varphi_0$  為恆數（實為利用效率之最高限度）。其實際之利用效率  $\varphi$ ，則放電率愈大時為愈劣。 $n$  為依使用乾電池時之狀況而異之恆數，有時其  $n$  為 1，即  $\varphi$  與放電率成反比。用於無線電機之 B 電池，其放電率極小。此全體甚小之放電率雖稍為變化，於  $\varphi$  殆無影響，此時可視為  $n=0$ 。即於此使用法中，其  $\varphi$  可視為有一定之值。前述之乾電池（即  $n=1$  者）與此比較，則其放電率就全體而計為大，於此大放電率之範圍內，其多少之變化能逆比例的影響於  $\varphi$ 。依使用法之不同，當有在此兩者間之種種狀況者。次述之用於無線電機之 A 電池為  $n=0.5$ ，即其例也。

要之，於放電時，依其放電之狀況，於 (III) 式之  $n$  採取適當之值，而將之代入 (I) 式。非放電時，則依 (II) 式。綜合此兩者，則無論其放電特性如何，大抵皆可表明之，茲示其代表例如後。

又配合劑之  $MnO_2$  量如一定，則前式中之  $MnO_2$  量雖以配合劑之量代之，可不致誤，惟式中之常數不同耳。

**3. 無線電機所用之 B 電池** 無線電機所用 B 電池，乃為保持電位而設，於放電電流微小（因之放電率亦小）而電壓較高之部分乃使用之。神及富迫兩氏曾試驗多數 B 電池之壽命；其所得結果，為平均每個電池降至 1.15 v 時，其壽命告終。於此狀況，予（原著者）將  $n=0$  代入 (III) 式，且 (I) 式之  $I$  作為一定，就其達壽命告終之  $T$  時間而積分之，即得次式。

$$W - B = \frac{u_0}{q_0} I \cdot T$$

式中  $W$  為乾電池最初之配合劑之量

$B$  為其壽命告終時仍餘存之有效配合劑之量

或  $T = A(W - B)$ ， $A$  為恆數……………(IV)

此蓋表明壽命  $T$  與配合劑之量  $W$  成為直線的關係。其直線與  $W$  軸之交點為  $B$ 。其  $B$  愈小而直線之傾斜  $A$  愈大者，對此使用目的為愈良之電池。

檢驗神及富迫兩氏之實驗結果，得式如次，與理論極為一致。其配合劑除 Y 工場之外，或者約略相似（參考第 13 圖）。 $W$  之單位為 g。

Y 工場之乾電池  $T$  (時間) = 15.55(W - 3.6)

其他工場之乾電池  $T = 11.1(W - 10)$

4. 無線電機所用之A電池 神及富迫兩氏曾將四個工場所製之無線電機用乾電池 54 個, 除星期日外, 於每日一定時間, 以一定電流施行放電四小時, 而測定其電壓達 0.9 v 時之日數 (星期日不算), 並求其放電曲線及壽命 ( $T$  日)。茲借用兩氏之實驗結果而解剖之, 其自己放電作為極小, 竟可略去。其壽命告終後, 配合劑之剩餘量 (IV 式之  $B$ ) 與最初配合劑之量  $W$  kg. 比較時, 亦可漠視之 (於此用法中,  $B$  之位數小於  $W$ )。且 (III) 式之  $n$  置以常數, 而將 (I) 式積分, 則得下記之關係。

$$W = \frac{w_0}{\varphi_0} \left( \frac{I}{W} \right)^n IT$$

或

$$T = K \cdot \left( \frac{I}{W} \right)^{-(n+1)}$$

或

$$\log T = A - (n+1) \log \frac{I}{W}$$

$$\left. \begin{array}{l} \dots\dots\dots (V) \end{array} \right\}$$

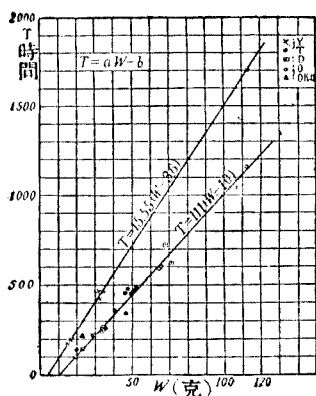
依此而檢驗神及富迫兩氏之實驗結果, 則如圖所示, 甚為一致, 其直線為

$$\log T = 0.803 - 1.5 \log \frac{I}{W}$$

(式中  $T$  為日數,  $I$  為 amp,  $W$  為 kg.)

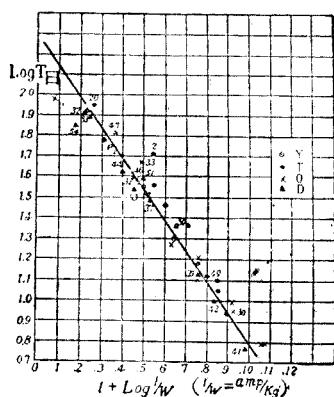
或

$$T \cdot (I/W)^{1.5} = 6.35$$



第 13 圖

依此而知 (III) 式之  $n$  為  $\frac{1}{2}$ ，即  $\varphi$  與  $\sqrt{I/W}$  成逆比。圖中之實測點，雖不免稍有散亂，然此為四個工場之不同製品，且  $I/W$  之範圍甚廣，其大者竟及小者之 7 倍，故認其為與理論一致應無妨礙。此各工場配合劑之成分，諒必大概相同。



第 14 圖

依上述之常數，而示此種電池之容量及放電率之代表的數字，則如次表；但此時其配合劑乃含純  $MnO_2$  40% 者。

放電率(A/kg. 配合劑)	0.15	0.4	0.7	1.0
容 量 (AH/kg.)	65.6	40.4	30.1	25.4
$\varphi$ , 配合劑利用效率(%)	53.5	32.8	24.4	20.6

5. 一般定電流連續放電時 當乾電池放電達低電壓(0.9 v 或 0.7 v) 時，其壽命終了時所餘留配合劑之量  $B$ ，較之最初配合劑之量  $W$  可漠視之，故可如算出 (V) 式之方法，求得如次述之 (VI)、(VII) 式等一般的關係。

將同種類(配合劑之量不同亦可)之乾電池，依各種放電率而放電時，其壽命  $T$  與放電率之關係為

$$T \cdot (I/W)^p = K \dots\dots\dots (VI)$$

式中之  $K$  為常數， $p$  亦為常數而等於  $n+1$

將某一種類及一定大小(因之  $W$  為一定)之乾電池，依各種不同

電流  $I$  (因之放電率種種不同) 放電時, 其壽命  $T$  爲

$$I^p T = K \dots\dots\dots (VII)$$

此式與鉛蓄電池之 Peukert 氏式全同形式。

Zimmermann (1928) 氏曾依一定電流之放電而試驗一種攜帶電筒所用乾電池, 其結果得(VII)之關係,  $p=2$  (即  $n=1$ ),  $K=18.5$ 。其次更依同樣之方式而試驗種類相同而配合劑之量爲 1.36 及 1.76 倍者, 其結果亦得  $I^2 T = K$  之關係, 其  $K$  爲 36 及 57.5。18.5:36.0:57.5 之比即爲  $1.00:1.39^2:1.76^2$  之比, 故  $K$  正比例於  $W^2$ , 即得次式。

$$I^2 T = \text{const. } W^2$$

此即與(VI)式之  $p=2(n=1)$  之時相當者也。

如上所述, 於基礎之(III)式, 其  $n$  爲 0,  $\frac{1}{2}$  及 1 等時之實例, 已得見之。其他  $n$  在此等數中間之時, 亦當存在。

6. 一定電流間歇的放電時 神及富迫兩氏將某種乾電池 (配合劑之量  $W=1.06$  kg.), 依一定電流  $I$  (0.125 amp), 於每日連續放電  $X$  時間, 而休憩  $24-X$  時間; 如是, 每日放電, 而求其電壓達某程度時 (0.9 v) 之日數  $T$ , 即爲其壽命, 其所得結果如次:

$X$ (每日放電時間)	1	2	3	4	6	8	12	16	20	22	24
$T$ (壽命之日數)	331.2	192.4	138.6	112.6	78.0	61.2	41.0	—	—	—	16.4
依(VI)式計算所得	309	194.8	142.4	112.1	78.7	60.7	(41.0*)	30.1	22.4	19.3	(16.4*)
實測之 AH/W	39.0	45.3	49.0	53.1	55.2	57.7	58.0	—	—	—	46.4
計算之 AH/W	36.4	45.9	50.4	52.9	55.7	57.3	(58.0*)	56.8	52.8	52.1	(46.4*)

有 \* 號者, 乃用爲計算之基礎者, 故當然與測定值相等。

吾人所欲求者，即為如此之一定電流間歇的放電時之  $X$  及  $T$  之關係。

放電之  $X$  時間中，則(I)式為適用，休憩之  $24-X$  時間中，則(II)式為適用，故其配合劑之每日平均之消耗量  $W/T$ ，應如次式所示。

$$\frac{W}{T} = \frac{w_0 I}{\varphi} IX + S(24 - X)$$

或  $\frac{1}{T} = (\alpha - \gamma) X + 24 \cdot \gamma \dots\dots\dots$  (VIII)

但  $\alpha = \frac{w_0 I}{\varphi} \cdot \frac{1}{W}$  為依放電而起之配合劑消耗率 (1 小時配合劑 1 kg.)。

$\gamma = \frac{S}{W}$  為依自己放電而起之配合劑消耗率 (1 小時配合劑 1 kg.)。

假定  $\varphi$  為一定，則 (VIII) 式表示  $\frac{1}{T}$  與  $X$  成直線的關係。今就神及富迫兩氏之實測值而觀之 (參觀第 15 圖)，則  $X$  由 1 至 8 之時，成一完全直線，可依次式而表之。

$$\frac{1000}{T} = 1.892X + 1.349 \dots\dots\dots$$
 (IX)

由此計算，則得  $\alpha$  之值為 1.948 g.。對照其配合劑之配合量 ( $MnO_2$  40%)，

則此值與利用效率之 49.2% 相當。

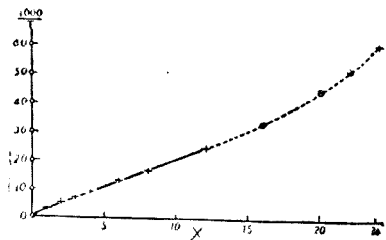
此時之放電率為 0.118 amp/kg.

配合劑，故與本節 4 之表比較而

觀之時，亦可見其頗為適合。其

次  $\gamma$  為 56.2 mg.，與  $\alpha$  之 2.9%

相當。



第 15 圖

$X$  由 0 至 8 時,其實測值與上式之直線符合。然  $X$  為 12 時,其實測值與上式之直線生極微之差異。 $X$  為 24 時,則其差異甚大。依予(原著者)之見,則以為是乃因  $\varphi$  對於  $X$  不能謂之完全無關係之故。蓋  $X$  微小而休憩時間充足之時,電池內之擴散作用有充分之時間,是以休憩時間之略為長短,雖不致影響於  $\varphi$ ,然  $X$  大而休憩時間短時,此短休憩時間若稍有長短,則於電壓之回復即有顯著影響故也。由此而思,乃假定次式。

$$\varphi = \frac{\varphi_0}{1 + \rho}$$

$X$  長短之所以影響於  $\varphi$  者,乃起因於  $\rho$  之大小。此  $\rho$  當  $X$  增加時即急激增加,即其形若  $\rho = \text{const.} X^e$  者也。今將假定之式代入 (VIII) 式,則得

$$\frac{1}{T} = (\alpha - \gamma)X + 24 \cdot \gamma + \alpha \rho X \dots\dots\dots (X)$$

於實際上,依前例時則得次式:

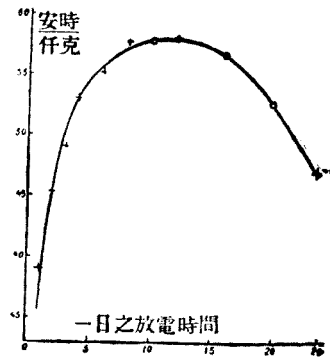
$$\frac{1000}{T} = 1.892X + 1.349 + 6.48 \cdot 10^{-7} X^{6.32} \dots\dots\dots (XI)$$

此為於第 15 圖虛線所示之部分。

依此放電而得之電量為  $ITXAH$ 。其  $\frac{ITX}{W}$  正比例於配合劑之利用效率。由上式而求之(其方法茲省略之),則得第 16 圖所示之曲線,與實測所得之點(有+字符號者)甚為一致。並由此可見  $X$  為某一值時,有最大之效率。若於休憩時全無自己放電或電壓回復之發生,則  $\frac{AH}{W}$  應與  $X$  之大小無關。若僅有自己放電,則休憩時間愈短時  $\frac{AH}{W}$  應

當愈大。獨同時有自己放電及休憩時電壓之回復，其 $\frac{AH}{W}$ 始有極大。

7. 間歇的放電時其休憩時間之分配一日之內，其放電時間總額雖屬相等，然其放電有連續的及斷續之分。此兩者之差異若何？據富迫氏之實驗，其結果如次。實驗所用之乾電池其配合劑之量為 1.06 kg.，以 0.125 amp 之電流而放



第 16 圖

電。每日之放電時間之總額皆為 8 小時，其分配則如次表。電壓達 0.9 v 時，其壽命日數如次：

放電時間之分配	放電時間	1	2	4	8
	休憩時間	2	4	8	16
	回 數	8	4	2	1
壽 命 日 數		57.6	55.1	61.7	61.2

由此觀之，則休憩時間之分配之如何，無甚影響。與前段比較而觀，則依此放電率而放電，必須一日內之放電時間超過 12 小時以上，其休憩時間中之電壓回復方成問題。故於 8 小時之放電，其分配如何不致生影響者乃當然之事也。然予（原著者）以為依此放電率於一日中放電 16 小時之時，則其為一回的連續放電或為分數回而放電時，其結果必生差異。

乾電池之作用情形與人類之勞動極為相似，即少作即休，乃易於回復，若達過勞則難復元是也。



## 第四章 燃料電池及使用氣體之電池

### 第一節 利用空中氧氣之電池

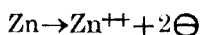
氧化銅鹽基性電池為間接利用空中氧氣之物。此節所述，則為屬於直接利用空中氧氣者。普通乾電池之陽極碳質，能吸收空中氧氣，而有利於其起電力，此事早經有人推定或觀察知之。Féry 氏更力謀利用之法，卒至可以完全不用二氧化錳而能使之作用。自是之後，利用空中氧氣之電池，其種類漸多。

Féry 氏所設計之電池，其構造如次。

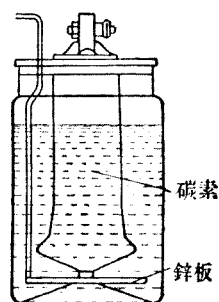
— 鋅 / 氯化銨液 / 碳電極 · 空氣 +

如圖，電池之下部有鋅板。鋅板之上，有碳質電極。兩者之間，以絕緣體隔離之。其碳極之上部伸出於空氣中。電路開放時，其起電力約為 1.25 v，電路連結時，則其電壓急速下降而達 0.9 v 左右。此後則其電壓幾不生變化而繼續放電。此電池之放電曲線模樣，與普通乾電池之時稍有不同（參觀第 18 圖）。需用微小電流（例如 50 mamp.）或斷續放電之時，此電池甚適用；法國之電話電報現盛用之云。

此電池之陰極與其他電池同樣，起



之反應，陽極則起



第 17 圖



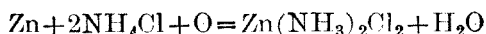
之反應。故兩極反應之結果，成爲



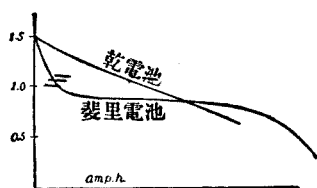
而應有  $Zn(OH)_2$  沈澱之生成。

然當  $NH_4^+$  存在之時， $OH^-$  與之作

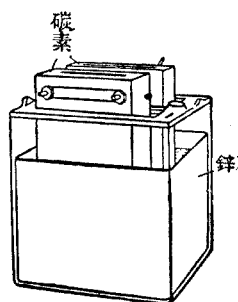
用而生  $NH_3$ ，其次更成爲  $Zn(NH_3)_2^{++}$ ，如於乾電池時所已說明，故其結果，乃成爲  $Zn(NH_3)_2Cl_2$  而溶解，即



此反應所需之氧，最初由已被碳質陽極吸着之氧而供給，然放電電流後，其氧急激消耗，於是電壓突然降下。是爲放電曲線最初之部分。碳極所吸着之氧一經消耗，則空氣中之氧從新爲所吸着，於碳極內化爲活動性，於接觸電解液之電極面發生起電作用。與空氣接觸之碳極面，其吸着氧之速度有一定限度，故依其所供給之氧而發生相當量之一定電流，是爲放電曲線中電壓一定之部分。故苟欲求其電壓高而電流大，則必須增加其單位時間中氧之吸着量。欲達此目的，第一、必須增加碳極與空氣接觸之面積，并使其接觸面之空氣易於流通。即碳極須爲多孔質者，其形狀則爲中空圓筒者，或爲中空方板（其內爲空氣）者（參考第19及20圖，Oppenheim電池）是也。又有將碳極製成容器者，其外部與空氣接觸，且其面積甚大，誠良法也。第二、爲吸着氧氣之碳極面之改良；若吸着面爲水溶液所溼（例如電解



第 18 圖



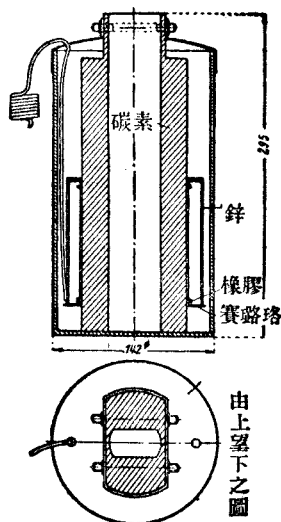
第 19 圖

液因毛細管現象而被吸上)，則吸着氣體之速度爲之大減。故往往有製成不爲水溼且能透過氧氣之薄膜而預防之者。例如將吸着氧氣之碳極面浸於用石油精或二硫化碳等揮發性溶劑溶解之石蠟溶液中後，使其溶劑揮發散去，則於碳極細孔之表面生成石蠟之薄膜是也。人類之肺臟有 0.004 mm. 厚之薄細胞膜，氧氣通過此膜而溶解於血液。製成石蠟薄層之目的，即欲其行此種細胞膜之職務也。

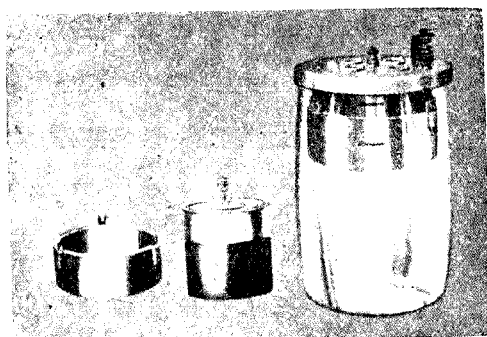
上述電池之氯化銨，其作用爲溶解氫

氧化鋅，減少  $Zn^{++}$  之活量，而增加電池之起電力，且增加導電性。能盡此職務者，非必限於氯化銨。法國之 Le Carbone 工場，使用苛性鈉製得良好電池。苛性鈉使氫氧化鈉成爲

$Na_2ZnO_2$  而溶解（參考第二章第二節氧化銅鹽基性電池），即鋅成爲  $ZnO_2^{=}$  而存在，因之， $Zn^{++}$  之活動量微小，故極相宜。圖爲直徑 17.5 cm. 高 30 cm. 之電池，其最初電壓爲 1.1 v, 依 2 amp 電流連續放



第 20 圖



碳極 鋅極 鹼鋅空氣電池

第 21 圖

電，經 1000 小時後其電壓僅低至 1.0 v 云。

## 第二節 燃料電池

普通，用燃料而發電，須先將燃料燃燒，利用其熱而使汽鍋中之水沸騰蒸發，再用其所發出蒸汽使輪機迴轉，依此輪樞而轉動發電機，然後乃得達發電之目的。就全體而觀，須經數級階段，其燃料之能利用者，不過理論額之 20% 而已。燃料電池之理想，乃欲僅依一階段之作用，即達發電之目的。燃料電池之陰極使用還原劑之燃料，其陽極則通以氧化劑之空氣，蓋欲一舉而得電力者也。

燃料中最重要者雖為石炭，茲則就純碳質（石墨）而觀之。純碳與純氧化合時，其遊離能之降低，每 1 克分子為 94,260 cal. (25°C.)。若能使之完全變為電能，則因碳為四價，故依第一章第四節之(1)式，應得 1.2 v 之起電力，每 1 kg. 之碳，應得 8900 AH 之電量，每 1 kg. 之碳應得 9.1 kwh 之電能，即電壓小而電量大是也。

然則，此種電池當如何而製之耶？Jacques 氏 (1897) 用熔融苛性鹼類製成電池，於 350 ~ 400°C. 得約 1 v 之起電力。其構造如次。

— 碳 / 熔融苛性鈉 / 鐵 · 空氣 +

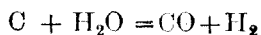
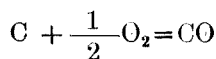
當時之人皆認此電池極有希望。惟於其後，經 Haber 氏等詳細研究，乃發見其起電反應非  $C + O_2 \rightarrow CO_2$  而如下述：即於陰極，碳直接遇空氣而行不完全燃燒，生成 CO ( $C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$ )，此 CO 更與苛性鈉作用而生氫， $CO + 2OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + 2H$ 。此發生期之氫乃生起電作用。故由 C 成爲 2H 之遊離能力皆屬枉費。至於陽極，則空氣非直接作用。由

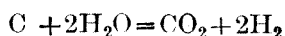
鐵混入（有時故意加入）之 Mn，於熔融苛性鈉中成爲  $\text{MnO}_4^-$ （錳酸離子）而存在。此  $\text{MnO}_4^-$ ，作用而起電，其本身還原而爲  $\text{MnO}_3^-$ （亞錳酸離子），然立即爲空氣所氧化，復成  $\text{MnO}_4^-$ ，其結果乃如空氣陽極而作用是也。

其後，研究用熔融鹽而製燃料電池者甚衆。或則變更陽極接觸劑，其陽極使用金屬之氧化物或熔融之銀，通以空氣，而使其作用等於空氣電極。或則選用種種之熔融鹽類。然皆未獲良好結果。蓋或則難得滿足之電壓或電流，或則電壓電流雖達勉強可用之程度，而因熔融鹽侵蝕力猛之故，電池構造材料發生困難，且須消耗多量燃料以維持溫度故也。

至於陰極，欲其碳質發生起電作用，即化成離子，尤屬難事。本來金屬或非金屬元素之成爲離子者，乃因其原子最外圈中價電子之配列，欲成爲由 8 個電子所成之最安定（如 Neon, Argon 等）狀態而起。Na, Mg, Al 等放棄其最外圈之半端之 1, 2, 3 個電子，而成  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Al}^{+++}$  等離子。Cl, S, 其最外圈由 7, 6 個電子而成，故各取 1, 2 個電子而成  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{S}^{=}$ 。然碳質原子，則其最外圈有 4 個電子，欲成爲 8 個電子之圈，則放棄其所有，或由外而受取，其傾向皆小。此爲碳質化成離子傾向微小之根本原因。

是故，直接使用碳質本身爲陰極劑，殆不可能。其第二手段，乃欲利用碳質還原力而製成第二還原劑，然後用之爲陰極劑之方法。例如依

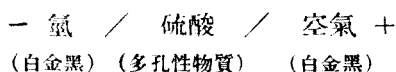




等反應所生成之  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{SO}_2$  等用之為陰極劑是也。製此第二還原劑時,不宜消耗多量遊離能力,固無待言。如上所述,被選為第二還原劑者,多為氣體。因之,遂至發生使氣體活性物質速行起電反應之難題。尤以  $\text{H}_2$  及  $\text{CO}$  等難溶於水之物為然。

使用氣體為電極劑時,如述 Féry 氏電池時所說明(本章第一節),須使氣體吸收於金屬或碳質等導電體內,而於斯處化為活性,且其吸收作用必須敏速。

Mond 及 Langer 兩氏於 1889 年製造一種電池,為:



多孔性物質乃用石膏、石綿等製成之板。用稀硫酸浸溼之。其兩面夾以多細孔之極薄白金板,白金板之外面更以白金鍍之。將之盛於硬橡皮製之薄箱中。板之一面通之以氫,其他面則通之以氧。 $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$  之反應,於理論上應得 1.23 v 之起電力,然於實際,則電路開放時,尚弱於 1 v。若連結其電路,則其電壓突降,於 1 g. 白金黑, 0.35 g. 白金板, 700  $\text{cm}^2$  電極板時,其能得 0.37 v, 2~2.5 amp 者,已屬成績優良之物。電壓突降之主要原因,為濃度分極(參考電化學工業第二篇第二章第一節)。此電池雖極饒興味,然白金價貴,且白金黑又易受不純物之毒害而失其作用,因之起電力不得確實,故未臻實用。

以上所述,為古典的有名之實驗。其他 Nernst, Haber, Junger,

E. Baur, W. D. Treadwell, A. G. Hofmann 諸氏皆曾用種種方法研究直接或間接之燃料電池。時至今日，雖仍時有關於此種研究之發表，然此理想尚未獲實現。

其感受困難之處，總括之為

1. 使碳速行起電反應；
2. 使氣體物質速行起電反應；

之兩點。燃料電池之實現，現尚無望。

Alfred Schmidt 氏發明特別擴散氣體電極。其電極為有底之碳管（例如長 20 cm., 內徑 6 mm.），其上部函接玻璃管，由玻璃管通以氫氣，氫透過碳壁而出碳管之外，管之外面鍍有多孔質之白金，故氫為此白金所吸收，化為活性，而成原子的氫（H），於水溶液中發生起電作用。碳管之外面，刻有螺旋狀或其他細溝，以增加其表面積。使用此種電極，用氫時可得  $25 \text{ amp/dm.}^2$  程度之電流密度，用鹵素時亦得良好結果。此種電極，實為一種新式之擴散氣體電極。

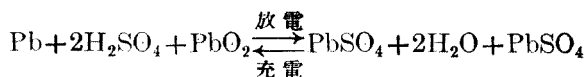
Schmidt 氏使用此種電極，以鹽酸為電解液，製成  $\text{H}_2/\text{HCl}/\text{Cl}_2$  之電池，其結果甚良，是為燃料電池之一。其所用  $\text{H}_2$ ，依  $\text{C} + \text{H}_2\text{O}$  之反應而製之；其  $\text{Cl}_2$ ，則依  $2\text{HCl} + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$  之反應而製成。電池作用時，成為  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$ ，故其  $\text{HCl}$  可再生成，理論上應無消耗。依予（原著者）見，則僅以之為燃料電池，究不如即依此法而利用製造電解苛性鈉時所副生之氫及氯為佳。現今雖有使兩者化合而製合成鹽酸之法，然其法不過使兩者於氣體狀態燃燒化合而已；若能製成電池而使之化合，因之獲利用其電能，則當更為有利也。

## 第五章 鉛蓄電池

### 第一節 概論

鉛蓄電池為研究最詳及用途最廣之蓄電池；其歷史雖久，然現今使用最盛之原因，決非僅因其歷史長久之故，蓋其具備蓄電池之諸種要件（欲知詳細可參考第七章），而實質優良故也。在其悠久歷史之間，曾有多種蓄電池經人設計，然其多數，對於蓄電池之重要條件，總不免有缺點，故未供實用而廢棄；惟有鹽基性蓄電池，至今尚存，然其用途，終不及鉛蓄電池之廣。

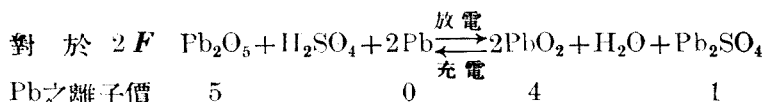
鉛蓄電池之反應，其基礎為



電解液為硫酸。其活性物質則於充電狀態時於陽極為過氧化鉛，於陰極為海綿狀之鉛，放電之時，則兩者皆變為硫酸鉛。上式所示，乃與 2faraday ( $2 \times 26.80 \text{ AH}$ ) 電量之反應相當。電壓約為 2 v。此基礎反應式為 Gladstone 及 Tribe 兩氏首倡於 1883 年，其後 Dolezalek 等用熱力學證明之，此外尚有多數證據證明其為確實者；是稱之曰兩極硫酸鉛說(double sulphate theory)。

法人 Féry 氏曾倡一新說，彼謂基礎反應為





然據各種實驗結果及理論的考察，皆足證明其誤。又自昔有種學說，乍見之似與兩極硫酸鉛說相反；然其究竟，多非反對。其大多數，皆不過對於前述之基礎反應之一局部，更詳細述其反應而已。

鉛蓄電池，如基礎反應式所示，放電之際，硫酸爲之固定，且有水生成，故電解液漸次稀薄。充電（即灌電）之際，則與此相反，漸成濃厚。又當充電或放電時， $\text{H}_2\text{SO}_4$  及  $\text{H}_2\text{O}$  之分子須經細孔而出入，因之，其擴散之難易，對於電池及電極板之製造及其使用，極爲重要。其次  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{PbSO}_4$  三者，其分子容積不同，故充電或放電時，其活性物質有膨脹收縮之變化。此點亦爲製造極板及使用電池時必須特別注意者。

當法人 Gaston Planté 氏最初發明電極板時，其製造方法，乃置鉛板於硫酸中爲電極，通以電流，使之侵蝕而製得之（此工程稱之曰化成）。此法需要時間甚久。其後添加促進侵蝕劑（例如  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ）於硫酸中而行電解之法，爲所發明，於是化成時間大爲縮短。如斯製成之電極板，稱爲普郎特 (Planté) 式電極，現今專用之爲陽極，此種極板用純鉛板製之。普通於鉛板上造成多數之凹凸，以增加其表面積。法人 Faure 氏因嫌化成法之需時，於是發明他法。彼將鉛之氧化物 ( $\text{PbO}$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  等) 用稀硫酸搓捏成爲糊狀 (paste)，塗於鉛板，然後將之電解，而製成陽極或陰極。此即所謂充填式（或稱 paste 式）極板者也。Faure 氏所用基板爲平滑之鉛板，其後爲使糊料易於固着之故，遂將其基板製成格狀或盒狀等。此基板普通用含錫之鉛即所謂硬鉛者而製之，蓋欲其

免電解時爲所侵蝕故也。充填式極板，不論陰極陽極皆可用之。其後，充填式更爲發達，遂出現所謂鐵格式（ironclad）者。用之爲陽極。此種電極，爲有多數細孔之硬橡皮管中填以二氧化鉛，而其中央則豎鉛棒。對於機械的及電化學的作用，皆堅固耐久，故多用於常須移動之蓄電池。

以上所述各式電極，各有特徵，故其用途亦各稍異；關於此點，本章第五節將更述之。

製造鉛蓄電池時需用純鉛、銻、純硫酸、橡皮或硬橡皮等爲原料。

鉛蓄電池於軍事上極關重要。尤以潛艇潛水時，必須用之，以爲推進之動力。潛艇在海面航行時，用別種機關發電，而將蓄電池充電，潛水時乃用蓄電池發電而爲其推進之動力。法國海軍曾於1901~1902年間舉行潛艇所用蓄電池之試驗，論者謂此實促進鉛蓄電池之發達。現今各國海軍皆較昔日更努力研究潛艇所用蓄電池之改良；惟其結果絕不發表，固無待言。

鉛蓄電池之爲蓄電池，尙非完善，其缺點極多；就中，以質重及使用不便爲最大缺點。惟重量方面，則其如現今之鹽基性蓄電池輕便者，亦復不少。雖有缺點，而今日依然盛用之者，蓋因其具備爲蓄電池之諸種條件故也。惟將來甚希望有更優良之蓄電池出現。

## 第二節 電極板之構造及其製造

電極板爲蓄電池要素中最重要者，故未述蓄電池構造之前，必須先說明之。極板中之主要物質，爲活性物質之二氧化鉛及海綿狀鉛。此等物質約占極板重量之30~50%。

1. 普郎特 (Planté) 式陽極板 Planté 式極板現今專用為陽極。由基板之鉛，化成為二氧化鉛，故其鉛必須極為純粹。至其純度，則有以其不純物量合計在 0.02% 以下為合格者，亦有對於各箇不純物質分別規定其限制者（大抵為 0.00x% 左右）。

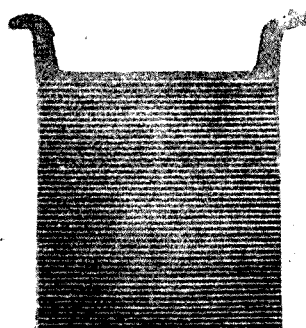
為增加極板有效面積之故，將基板之表面製成多數之整齊細溝或皺褶。如是，則其有效面積約為極板之長×闊之 6~12 倍。

此種電極板之最古而有名者，為杜多 (Tudor) 式（參考第 22 圖）。因欲使其電解液之循環良好之故，每闊 1 cm.，約有 10~15 個細孔通貫極板之表裏。

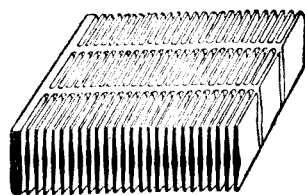
此電極基板乃鑄造而成。惟鑄造之鉛，易受電化學的侵蝕。

美國方面則多用機械製成皺褶或成溝狀。例如將輾壓而成之厚板置於兩個多齒之滾子間而壓之，其齒陷入鉛板而造成溝襞，或則置之模型中而壓成之是也。

Planté 式極板中，有一特別種類者，稱為曼徹斯特 (Manchester) 式極板。用硬鉛製成多孔基板，其孔內依水壓之力嵌入如 24 圖所示之純鉛製卷帶，僅將卷帶化成者是也。又其卷帶製成山形之凹凸，因之，構



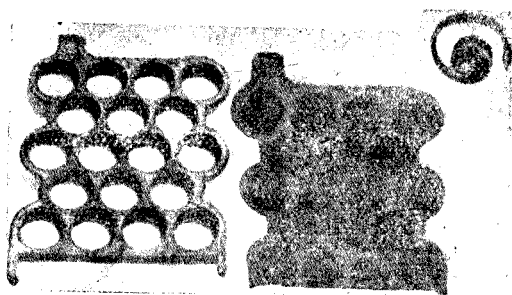
第 22 圖



第 23 圖

成貫通極板表裏之孔，  
便於電解液之流通。

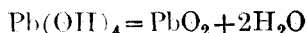
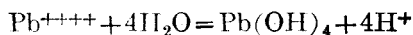
除 Manchester  
式極板之外，其外框  
及主要骨格等部分，  
用硬鉛鑄造之，而附  
以有溝或襞褶之純鉛  
製板者，亦有數種。



第 24 圖

其他，欲將純鉛製之箔、帶、細條等設法附着於框格，或將鉛粉壓緊於框格等方法及專利，雖亦有之，然皆未見實用。

極板之化成，於加有化成促進劑比重約 1.1 之硫酸中之行；用為化成促進劑者，必須其鉛鹽為可溶性。昔時使用醋酸，今日則多用過氯酸鹽（放出  $\text{ClO}_4^-$ ）。當化成之際，陽極之鉛溶解而成  $\text{Pb}^{++}$ ，更被氧化而成  $\text{Pb}^{++++}$ ，此物因加水分解作用成為二氧化鉛而沈澱。



促進劑於化成後，必須充分洗去之。若洗滌不足，則使用電池之時，其化成仍繼續進行，極板之外框及骨格為所侵蝕，終至極板為之破壞。洗滌方法中之一法，為用流水充分洗滌之後，以之為陰極，於短時間內電解之，然後於新鮮硫酸中，以之為陽極，再行電解，而使之充分氧化。

化成電解所需之電量，約為極板容量之 7~9 倍。

Planté 式極板雖笨重，然極堅固。其電量約為 15 AH/kg，其生命

可達十年或十年以上。

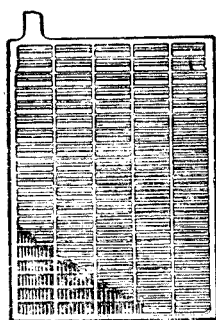
將 Planté 式陽極板用電解的使之還原，雖可成爲陰極板，然比之充填式陰極板，未見有特長之處，故幾無用之者。

**2. 充填式極板之基板** 充填式極板，爲基板之上，塗布充填劑者。其基板不獨有保持充填劑之作用，且能賦極板以堅固性質。其次，須使電流平均分布於極板面，故基板之材質及形狀，皆須加研究。此種基板殆皆爲硬鉛所鑄成，其所含錫量以 7% 前後(4~10%)者爲多，間或亦有採用 12% 者。鉛中混之以錫，則於機械的變爲堅硬，於電化學的爲不易受侵蝕(充填式極板之基板不宜受侵蝕)，其熔融點降低，且增加熔融時之流動性而易於鑄造。熔融硬鉛冷卻之際，最初爲含少量(2.5%)錫之鉛固溶體結晶而出，其熔融體中漸富於錫，達 Sb 13%，Pb 87% 時，有其熔點(247°C.)，熔融體於此溫度，全部凝固。

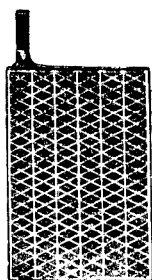
充填式電極之基板應不受侵蝕，故不必定用質重之鉛，其他材料亦可爲之。依此見解，因之用鋁、鐵、木、陶器等製成格子狀基板；其表面以鉛鍍之，使成耐硫酸性基板之專利甚多，然於今日，則尙未實用。

基板之形狀，因充填劑之保持，電流之均勻分配，形狀之大小，量之重輕等種種關係，極有研究。即其所謂格子式(grid, Gitter)者，其格子之形狀有爲縱橫交加成十字形者，有成稜形者，有成魚骨狀者，種種不一(第 25、26、27 圖)。無論何種，其表裏之格必相交錯，以便活性物質挾於其間而免脫落，如第 28 圖所示。

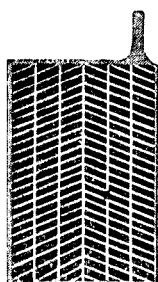
箱形極板(box plate, Kastenplatte)爲二枚硬鉛所製扁平之框(有縱橫之骨)，中間挾活性物質，兩面則貼二枚多孔之純鉛製薄板，



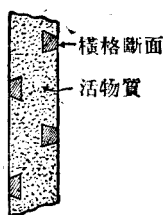
第 25 圖



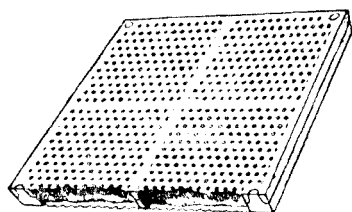
第 26 圖



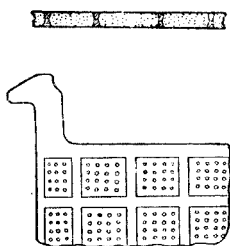
第 27 圖



第 28 圖



第 29 圖



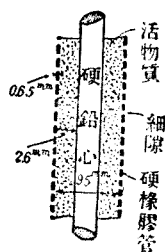
第 30 圖

恰成扁薄箱狀（參考第 29、30 兩圖）。

美國稱爲“iron-clad plate”，德國稱爲“Panzerplatte”之管式極板，與其稱之爲充填式之一，不若視之爲獨立一式。硬橡皮製管中豎立硬鉛製之中心棒，棒之周圍充填以活性物質。硬橡皮管上，刻有多數之水平狹長細隙。因之，電解質之擴散可獲充分之通過面積，而活性物質則不至脫落漏失。將多數如斯之管，排列於框格之內，而爲電極板。此電極板專用爲陽極，極爲堅固。

極板之厚度雖依其目的而定，普通則爲數 mm. 之物。

根據理論而研究基板之合理的形狀，於學術上雖極有趣，然其問題非常複雜，殊非易事。基板材料之硬鉛，須用純粹之鉛及錫製之。其次普通雖稱硬鉛不受侵蝕，然非絕對不受侵蝕，其一部為所侵蝕將錫放出。因之，陰極板稍起自己放電之現象，此乃 Crennell 等所發見（1931年）。若有更良材料則為愈妙。



第 31 圖

3. “糊料” (Paste) 之成分，塗布及化成 用以充填極板之糊料，其主要成分為鉛之化合物，既無待言，然尚有他物加於其中者。糊料之處方，各工廠皆嚴守秘密。惟其要點則略如次。

簡單思之，陽極板塗以二氧化鉛微粉，陰極板塗以鉛之微粉為最合理。然此等物質皆缺少黏性，製為糊料而塗布之，則乾燥之際，成為碎片而剝落，故不能用。於實際上，陰極板所用者為一氧化鉛 ( $\text{PbO}$ )，陽極板所用者為鉛丹 ( $\text{Pb}_2\text{O}_4$ )，或為鉛丹中添加有適當分量之一氧化鉛者。用比重 1.1 ~ 1.2 程度之硫酸搓捏使成糊料。此糊料未幾即將凝結硬化，須於其尚柔軟時即塗布於極板上。塗布之法，有用人工塗刷之者，有依機械行之者。塗布之後，大抵於若干時間浸硫酸中，使硫酸作用得達完全，其次於  $70^\circ\text{C}$ . 左右乾燥之，然後乃於硫酸中將之化成。

糊料中之一氧化鉛受硫酸之作用，成為硫酸鉛。鉛丹方面則依  $\text{Pb}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{PbSO}_4 + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  之反應，遊離二氧化鉛及生成硫酸鉛，此時為發熱反應。此等變化為凝結硬化之原因。一氧化鉛之硬化密着力較鉛丹為強，故鉛丹之中，常混以適量之一氧化鉛。又若加

以甘油，則其凝結愈硬，且化成後之活性物質，其多孔性甚大。又有用硫酸鎂結晶或硫酸銨以代硫酸而製糊料者，用硫酸鎂時，可得多孔性甚大之活性物質層。用硫酸銨時，則氮遊離而徐徐散去，糊料之硬化不致急激，發熱亦少，易於工作，且其所製成之活性物質，其性質亦甚佳云。

陰極活性物質之海綿狀鉛，歷久時則漸凝集而易失其多孔性。為防止此種作用之故，往往添加不溶性物質於糊料成分中。硫酸鋇對此目的，其效果特大，有添加之至百分之幾者。煤及石墨亦有用之者。

如上所述，糊料中之氧化鉛類變為硫酸鉛，更依化成工程變為二氧化鉛及鉛。故其原來之氧化物之粒子之大小，與所製成極板之性質似無關係。然於事實，則關係極大。蓋原來粒子微小之時，則其生成之活性物質之粒子亦屬微小。因之，原料之一氧化鉛及鉛丹，不獨其純度甚為重要，即其粒子之大小亦極重要，而此等粒子之製法亦成重要。粒子大者，為  $50 \sim 100\mu$ ，粒子小者約為  $1\mu$ 。普通不測其粒之大小，而由其容積以檢之。製造氧化鉛微粉之法，有通空氣於熔融之鉛而製之之方法。又有將熔融之鉛及由斯發出之鉛蒸氣，用空氣及水蒸氣氧化之之法。烏津源藏氏則將鉛之小塊盛於球磨中而迴轉之，使之互相摩擦，並送入適量之空氣。依此得極微細粉所謂“鉛粉”者，用之為糊料材料，獲良好之結果。“鉛粉”又稱為亞氧化鉛之粉，於空氣中點火燃之，則能繼續燃燒，氧化而成普通之氧化鉛。

糊料硬化之時，其主要成分於陰極為硫酸鉛及一氧化鉛，於陽極為一氧化鉛，硫酸鉛及二氧化鉛。化成之目的，則使前者成為海綿狀之鉛，後者成為微粉狀之二氧化鉛。基板無受侵蝕之必要。故不必如 Planté



式極板化成之時添加侵蝕劑，僅於純粹之硫酸中電解之即得。電解之時，用  $0.2 \sim 0.5 \text{ amp/dm.}^2$  之電流密度，需時  $20 \sim 50$  小時。

### 第三節 蓄電池之構造

**1. 鉛蓄電池之構造概略** 普通之鉛蓄電池，其電極為扁平板狀。蓄電池內，陽極板與陰極板交互排列垂立其中，兩端最後之處，皆為陰極板，故陰極板常較陽極板多一枚。一個蓄電池內，其陽極板及陰極板各皆依其種類並列連結，故每蓄電池之電壓約為  $2 \text{ v}$ 。極板之間，有隔離板，以防極板間之短絡及活性物質之脫落。電池容器之高度，須使電極板下方有充分之餘地。此空餘之處，既可貯蓄硫酸，又可收容脫落之活性物質之沈澱。其所用容器，依電池之大小及使用之目的，有用賽璐珞製者，有用玻璃製者，有用硬橡皮製者，亦有用木槽而其內壁加鉛板者。

**2. 不純物之影響** 總括言之，則不純物之混入，極為所忌。不純物混入之源，為電極基板，糊料，電解液及其補充所用水與空中等；就中以電解液為尤須注意。由空中混入者，或有如塵埃之微粉墜落其中者，而氣體物質溶解於電解液者亦有之。空中之氨尤易為硫酸所吸收，一旦被吸，則被氧化而成硝酸，促進極板之侵蝕，極不相宜，故蓄電池室必須清潔。

不純物質依其作用可分數種。

(1) 為減少鉛陰極之氫過電壓者。含此物時，則陰極難於充分充電，又已充電之陰極，漸次促進自己放電，海綿狀之鉛發生氫氣，溶解而成硫酸鉛。重金屬類，普通屬此，其中以白金尤為可惡。昔時用白金鍋濃

縮硫酸，然現今則無用之者矣。故今日對於白金，可無過慮。

(2)  $\text{Fe}^{++}$  於陽極受氧化而成  $\text{Fe}^{+++}$ ，擴散至於陰極則受還原復為  $\text{Fe}^{++}$ ，故引起自己放電。如斯，有二種離子價者不宜含之。

(3)  $\text{NO}_3^-$ ， $\text{Cl}^-$ ， $\text{ClO}_3^-$ ， $\text{ClO}_4^-$  及有機酸鹽類等，其鉛鹽為可溶性，故鉛受侵蝕。

(4) 使過氧化鉛還原，或使海綿狀鉛氧化者不宜。

(5) 砷、磷等化合物，當充電之際，於陰極還原成爲  $\text{AsH}_3$ ， $\text{PH}_3$  之有毒氣體而發散，故亦不宜。

Vinal 氏謂電解液中可以容忍之不純物限度爲  $\text{Fe}$  0.015%， $\text{Cu}$  0.005%，至於  $\text{As}$ ， $\text{Sb}$ ， $\text{Mn}$ ， $\text{NO}_3^-$ ， $\text{NO}_2^-$ ， $\text{Cl}^-$ ，有機物， $\text{SO}_3^{=}$  等則須僅有痕跡或則全無之。

**3. 電解液** 電解液爲純粹硫酸水溶液，其濃度普通爲比重 1.15 ~ 1.25 (15°C.) 者。硫酸之比導電度，最初隨濃度之增加而增加，及比重爲 1.225 (約 30%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 時，成爲極大，若超過此濃度，則比導電度反漸減少。由電池之反應而言，則電解液務宜濃厚。然液之導電度及黏度等，皆有關係，於實際上，蓄電池之容量，於  $\text{H}_2\text{SO}_4$  30% 左右之濃度時爲最大。精密言之，則容量最大之濃度，依極板種類及電流密度而稍有不同。欲減輕電池重量之時，可使用比重 1.28 (約 37%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 左右之酸。然酸濃厚時，基板爲所侵蝕，陰極之自己放電漸多，故比重 1.3 以上之濃酸不宜使用。此種影響，熱帶地方爲尤甚。

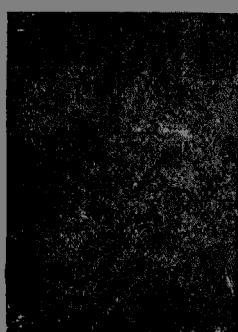
蓄電池當使用中，其電解液中之水漸減少，宜以蒸餾水補充之。

**4. 隔離板** 隔離板於實際上作用極大，尙多須研究之處。不移動之

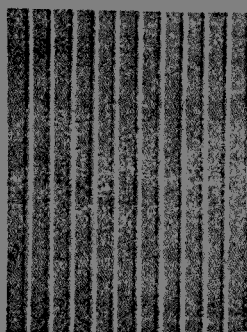
電池，若其兩極板間之距離充足，則無安裝隔離板之必要。唯用玻璃棒或其他絕緣棒置於兩極之間，以保持其適當距離即已充足。然若不能有如斯餘地，兩極間距離在 5~6 mm. 以下時，往往因活性物質之凸出，致兩極板互相接觸而發生短絡之患，故兩極之間，須置隔離板以防之。隔離板雖可以防兩極之接觸及活性物質之通過，然不宜因此而增加電阻。即對於電解液之通過須有充分之有效面積，且須有通過路程甚短之多數細孔是也。

就此目的而言，薄木板(1~2 mm. 左右)極為適當。依木材之種類，樹木之年齡，板之切取法等，可製得各種性質之隔離板。若使用生木板時，其板放出酸性有機物質促進極板之化成，故雖增加極板之容量，然使其漸受侵蝕。故普通皆先用水蒸氣，酸或鹼類等處理之，以除去其有害物質。木板之性質，對於電解液之透過甚良，然對於化學的頗弱，反覆施行充電放電時，漸成腐朽，是為其缺點。尤以過氧化鉛易侵蝕之，故不能使與陽極活性物質直接接觸。是故，木板置於陰極之側，其與陽極之間，則須更用他種隔離板（大抵為硬橡皮製）以隔離之。大凡闊葉樹之木板，其滲透性較針葉樹之木板為良，然其生命則較短。故普通電流密度巨大之電池，則犧牲生命而採前者，電流密度小之電池則採後者。木板形狀，有為平板者，有具多數直溝者。第 32 及 33 圖即為其例。

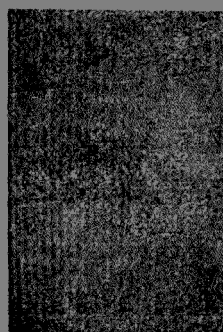
與木板同樣盛用者，為硬橡皮製薄板。此板於化學的甚為耐久，雖與陽極板接觸，亦無妨礙。其板之全面穿有多數細孔，以供電解液之通過。細孔之面積約占全面積之百分之數十。其細孔之形有種種方法使之不能通過活性物質粒子而電解液則容易通過，及使板不致太弱。威拉德



第 32 圖



第 33 圖



第 34 圖

(Willard) 式隔離板為將生樹膠薄板及綿紗交互層疊，製成一厚板，將之加硫，然後將之切成與綿紗成直角之薄板。是即其所製成隔離板之面有多數之綿紗直角的貫通之是也。此隔離板早經實用。鐵格式之管狀陽極，即為由硬橡皮隔離板發達而成者。第 34 圖為硬橡皮隔離板之一例。

關於其他之隔離板，其形式及製法雖有種種，然能如木板之緻密及滲透性良好，且較木板於化學的機械的皆更耐久者，極為難得。若果能得更良之隔離板，則鉛蓄電池之構造將更簡單。

用上述之諸種要素，即可造成蓄電池。不移動之蓄電池，其上部開放。須移動之蓄電池，則用硬橡皮所製蓋覆之，其小者則以瀝青類封之。此時須設孔口，以備酸或水之補充及氣體之發散，固無待言。

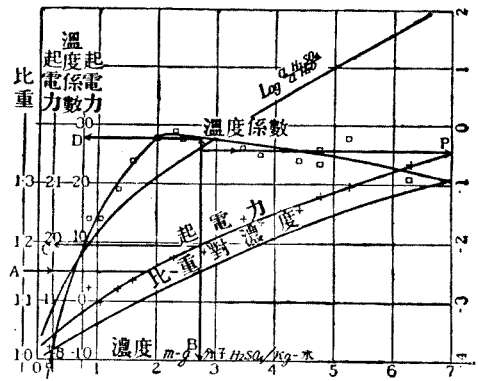
其重量之比例，雖依蓄電池之種類及大小而不一定，然其大略如次：

容	器	10%左右
電	液	20~30%
解		
極	板	50~70%

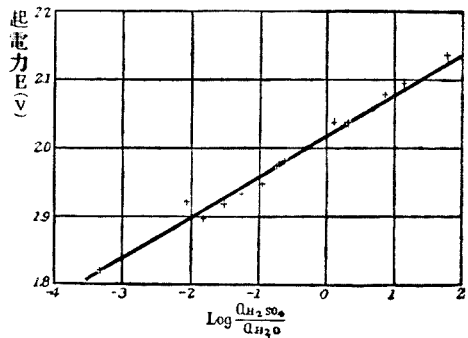
極板之中，則陽極板之量為重。

第四節 放電特性，容量及能率

1. 電路開放時之起電力 鉛蓄電池當電路開放時，其電壓大抵為 2 v。詳細言之，則依硫酸濃度及溫度而異，硫酸愈濃則電壓愈大。由基礎起電反應式言之，固應如斯，即就實際而言，第 35 圖為 Thibaut 氏以電壓 ( $E$ , 25°C.) 及其溫度係數 ( $\frac{dE}{dt}$ , 20 ~ 30°C. 間) 之測定值為根基而製成者，隨圖中矢之方向而觀之，則由比重  $A$  可知濃度  $B$  ( $m$ )，電壓  $C$ ，及電壓之溫度係數  $D$ ，更可於  $P$  求得於其濃度之  $\log \frac{\alpha_{H_2SO_4}}{\alpha_{H_2O}}$  之值，由此可於第 36 圖求得  $E$  及  $\log \frac{\alpha_{H_2SO_4}}{\alpha_{H_2O}}$  之關係。其最後之關係，由基礎起電反應式誘導得之如次 (參考本篇第一章第七節)。就實測值而觀之，則適符理論，兩者之關係為直線的。



第 35 圖



第 36 圖

$$E = E^0 + 0.05915 \log \frac{\alpha_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{\alpha_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad E^0 \text{ 依實測值爲 } 2.0176 \text{ v}$$

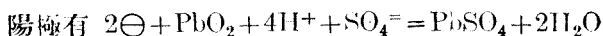
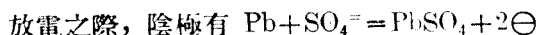
此  $E^0$  亦與由理論誘導而得之 2.027 v 極爲符合。依濃度而生之電壓變化，主在陽極，陰極方面變化甚少。

起電力之溫度係數，依濃度而異，如第 35 圖所示。然於實用範圍內則皆爲正，爲  $x \cdot 10^{-4}$  v/°C. 位之數。Vinal 及 Altrup 兩氏於溫度由 +20° 至 -70° 之廣大範圍內，於  $D_4^{25} = 1.280$  之硫酸中，測定之起電力之值，若依予(原著者)之計算，則用次式可以精密表之；但  $t$  爲溫度。

$$E = 2.1104 + 3.011 \cdot 10^{-4}t - 1.591 \cdot 10^{-6}t^2$$

$$\frac{dE}{dt} = 3.011 \cdot 10^{-4} (1 - 0.01057t)$$

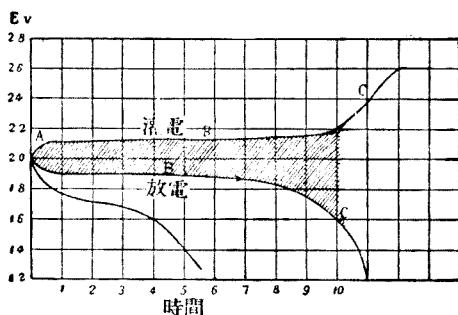
**2. 充電放電時之變化** 有一定起電力(例如 2.0 v)之充電狀態之蓄電池，放電之時，則其電壓最初突然降至 1.95 v 左右，其次則降下極緩至於 1.9 v，自此以後，其降下漸急，若過 1.7 v 時則降下愈急。其後，不能得多量電而降至極低電壓。如斯盡量放電，對於蓄電池之生命，甚爲不宜。故於普通放電率，達其最初電壓減少 10% 時，即前例爲 1.8 v 時，即須停止放電。其實此最後電壓，依其使用法而異。



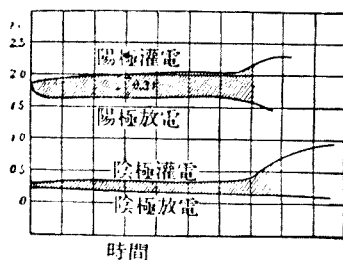
之變化，鄰接活性物質之  $\text{SO}_4^{2-}$  及  $\text{H}^+$  爲所消費，而生  $\text{H}_2\text{O}$ 。故是處之酸濃度漸減，電池之電壓因之降低。此種影響，於陽極方面爲尤甚，觀上式可推而知，由實測亦可見之。第 38 圖爲陽極及陰極之電位，各用標準電極  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4 \cdot 2n\text{H}_2\text{SO}_4$  測定之，由其測得者計算而得  $\epsilon_h$  之值是也。於實用方面，則屢將金屬之鎊置於電池之電解液中，而爲標準

電極，於是對此而測定陰極及陽極之電位，依此亦可知其大略。

硫酸濃度之變化，於活性物質之近傍為最速。此濃度變化，未幾即因擴散作用，而波及於電解液之全體。然其擴散常較遲緩，其遲緩程度，則依極板之種類而異。因有此遲緩，故中止放電而靜置之，則液之濃度漸次平均，活性物質近傍之硫酸亦復成濃厚，電池之起電力回復至



第 37 圖 電池之電壓



第 38 圖 極板之電位

相當於其硫酸濃度之程度。既回復之電池，復行放電，則放出較前為小之電量，其電壓即早行降低。此蓋因活性物質中之  $\text{PbO}_2$  及  $\text{Pb}$  之量，較充分充電狀態時為少，而  $\text{PbSO}_4$  量多故也。活性物質全部成為  $\text{PbSO}_4$  之放電，對於電池極為不宜，且欲放電達斯程度，實亦難事。 $\text{PbSO}_4$  為不良導電體，故若全部成為  $\text{PbSO}_4$ ，則欲使之復成  $\text{PbO}_2$  或  $\text{Pb}$  極為艱難。故於其變化達某程度時，即須停止放電。於實際上，活性物質全體中之 25~35% (依極板種類而異) 變化時，為最大限度。

今取已經放電，且靜置若干時間，硫酸濃度既經均一，而呈相當其

濃度之電壓（例如 2.0 v）之放電狀態之電池，將之充電，則活性物質中之  $\text{PbSO}_4$  成爲  $\text{PbO}_2$  或爲  $\text{Pb}$ 。其極板近傍之  $\text{H}_2\text{SO}_4$  濃度，突然增加，電池之電壓忽然上昇。然未幾，則依此處之硫酸濃度與外部液之濃度發生差異，遂致  $\text{H}_2\text{SO}_4$  之擴散作用成爲常定不變，於是電壓徐徐上昇達 2.2 v，自是電壓上昇漸急，2.4 v 左右以上，其上昇更急，由陽極發出氧氣，由陰極發出氫氣（參考第 37 圖）。於此附近，活性物質中大部分之  $\text{PbSO}_4$  變爲  $\text{PbO}_2$  或  $\text{Pb}$ 。故電流之通過，以水之電解爲主，其殘餘之少量  $\text{PbSO}_4$  亦隨之變化，幾至完全無餘。如是，其充電乃爲充分。此等活性物質之變化，陽極較陰極爲甚。因之電位之變化，亦於陽極爲甚，如第 38 圖所示。

充電之時，於陽極方面，有發生兩種反應之可能，即  $\text{PbSO}_4 \rightarrow \text{PbO}_2$  及氧氣發生 ( $4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\ominus$ ) 是也。然前者較後者爲容易，故能行充電。同樣，陰極方面， $\text{PbSO}_4 \rightarrow \text{Pb}$  之反應，較  $2\ominus + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$  (氣體) 之反應爲易，故能行充電。氫氣發生比較困難之重要原因之一，爲鉛面之氫過電壓巨大是也。故若有使此氫過電壓變小之原因存在，則於充電未及充分時，促進氫之發生，甚不相宜。電解液中若有銅及白金存在時，則析出於陰極，而造成上述之原因（參考本章第三節）。

活性物質之分子容積如次，故放電時則膨脹，充電時則收縮。

	一克分子之容積	一克分子之容積之差	1AH 放電時之容積變化
$\text{PbO}_2$	26 $\text{cm}^3$	—22.6 $\text{cm}^3$	0.57 $\text{cm}^3$ 膨脹
$\text{PbSO}_4$	48.6		
$\text{Pb}$	18.2	—30.4	0.42 膨脹



是故，充電放電若過於急激，或於極面不能均一行之之時，則其極板形成彎弓，或則活性物質自行脫落，實屬不良。此等影響，依上記之數字觀之，則似於陰極板為甚，然於實際，則於陽極板為甚。此蓋因陰極方面，鉛成爲海綿狀而弛鬆凝聚，故能耐膨脹收縮，然陽極方面之過氧化鉛，則無如斯性質故也。

**3. 容量** 將充分充電之蓄電池放電至不害其電池機能之程度時，所得之電量（單位 AH）或電能力（WH），稱之爲其蓄電池之容量。前者稱之曰安（ampere）小時容量，後者稱之曰瓦（watt）小時容量。普通多採用前者。大抵每 100 cm.<sup>2</sup> 之極板面積約爲 4~10 AH，然依電池之種類及其使用法而異。

欲定電池容量時，究宜以放電達何程度時之電量而計算，斯成一問題。關於此點，須觀電池之性質及放電率之大小，而後能決定。放電率者，普通用放盡容量全部之時間以表之。例如所謂 8 小時之放電率者，乃例如容量 80 AH 之電池，則以 10 A 之電流而放電是也。不移動之蓄電池，其放電率爲 8 小時，則以放電達最初電壓減少 10% 時（最初若爲 2.0 v 則達 1.8 v 時）之電量爲其容量者，視爲標準。放電狀況較此急激時，則其放出電量未達此標準電量，其電壓已降至 1.8 v。雖然，急激放電時，其活性物質不過僅其表層發生變化，故雖放電達較低電壓，對於電池機能亦無妨礙。故急激放電時，應可以其電壓達較 1.8 v 爲低時之電量，算爲容量。然則其容量之計算究宜取至幾伏（v）？於學術的研究，宜採取電壓對電量之關係曲線中電壓開始急降之點。然此點之認定，可稍爲隨意，蓋電壓急降之後，其所得電量極少，故隨意選取此點，

亦無影響。於實用上，則普通皆具體的明示若干小時放電率時達若干 v 時之電量，作為其容量。例如於美國用為發動汽車及用為燈光之鉛蓄電池，其規定如次。

放電率 (標準 5 小時放電率之係數)	$\frac{1}{2}$	1	2	3	5	10
規定最終電壓	1.78	1.76	1.72	1.68	1.59	1.38

將一定蓄電池 (或極板) 用種種放電率 (即種種電流  $I$ ) 放電時，關於放電率及容量 ( $K$ ) 之關係，自昔已有究研之者。次記之 Peukert 氏式，與實測者極為符合；但  $K = I \times T$ ,  $T$  為用電流  $I$  繼續放電達其規定之最終電壓時之時間。

$$K = \frac{m}{I^\beta} \text{ 或 } \log K = \alpha - \beta \log I$$

$\beta$  為依極板而定之常數，大約為 0.3 ~ 0.7 之數。

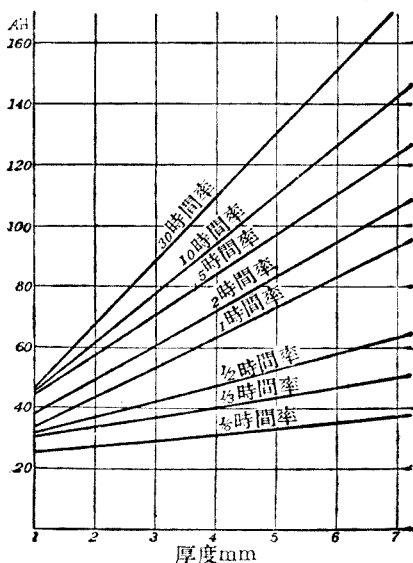
雖同一蓄電池，若於高溫度使用之時，其容量較低溫時為大，其原因乃擴散急速是也。

將種種形式之極板，比較單位面積之容器而觀之，則第一成問題者，為活性物質之多少。據 Jones 氏研究之結果，則英國郵局規定蓄電池之容量，可依次式表之，即正比例於極板厚度  $d$  之  $\sqrt[5]{d^2}$ 。

極板 100 cm.<sup>2</sup> 之容量  $K = 4.38 \cdot \sqrt[5]{d^2}$   $d$  之單位為 mm.。由此式可得下記之值。

$d$ (mm.)	5	4	3
AH	8.34	7.62	6.79

然據 Vinal 氏所稱，則美國之發動汽車及燈光所用之鉛蓄電池，其試驗成績，如圖所示。極板厚度與容量之關係為直線的。放電愈急，則活性物質之厚度之效力愈減。此蓋因放電愈急，則活性物質之可以利用者益限於表面層，如是，則不論極板之厚薄，於實際作用上，皆為同樣故也。圖為關於  $5'' - \frac{5}{8} \times 5''$  極板 11 枚（即陰極 6 枚，陽極 5 枚，總計有效面積，陰陽極各約  $18 \text{ dm.}^2$ ）者，其最下部之線，為 10 分鐘之放電率。



第 39 圖

板之厚度雖則相同，然依活性物質多孔性之如何， $\text{H}_2\text{SO}_4$  分子之擴散有難易之分；因之，其容量亦有大小。極板之多孔性，若為充填式，約為 50~60%，Planté 式則較此為小。

**4 能率及重量** 放電時所得電量  $Q_2$  對於使之回復原來充電狀態所需之電量  $Q_1$  之比  $\frac{Q_2}{Q_1}$  稱之為電量能率。於特別良好狀況之時，電量能率可達 95%，然於普通則為 85~90%。若用法不良，則能率更低。電量損失之主因，為於充電時其最後階段之水之電解所消費之電量及自己放電是也。

自己放電於陰極為甚。其主要原因為海綿狀鉛溶解於硫酸 ( $\text{Pb} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{PbSO}_4 + \text{H}_2$ )，而使氫過電壓變小之不純物，對此有促進作用是也。關於此點，既屢述及之。其次，溶解於電解液中之空中氧氣或由陽極而生之氧，亦能使鉛溶解 ( $\text{Pb} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ )，故非所宜。惟自己放電，則每日約 1%，乃難免之事。

假如充電時之平均電壓為  $E_1$ ，放電時之電壓為  $E_2$ ，則放電時所獲得能力與充電時所用去能力之比如次。

$$\text{能力效率} = \frac{E_2 Q_2}{E_1 Q_1} = \frac{E_2}{E_1} \times \text{電量效率}$$

於實際上，此值約為 70~75%，依使用法而大異。其巨大損失之原因，乃充電最後時水之電解，需要巨大電壓故也。

新製之鉛蓄電池，其容量隨使用而漸增加。蓋因化成作用徐徐進展故也；惟未幾其容量即到達最大之數。自是以後，則因活性物質之脫落，格子之腐蝕等，其容量漸次減少，能率隨之減低。卒至成為若使用之，則不利於經濟之狀態。於放電狀態久放置之，則  $\text{PbSO}_4$  之微粒漸次變成粗粒（無論何物，一般小粒者溶解度大，故有成為溶解度小之大粒之傾向），即肉眼亦可見其成為白色。此變化普通稱之曰硫酸鹽化（sulphation），惟其最初本為硫酸鹽，其變化不過粒子變粗而已，故予意（原著者）以為稱之曰“變白”為宜。電池之容量及能率皆隨變白而減少。故於放電狀態放置電池，務宜避之。

鉛蓄電池之重量約略如次：

不 移 動 電 池	10~15 WH/kg.
移 動 電 池	20~25
特 別 輕 便 移 動 電 池	30~35

在理論上必需之物如次：

	對 於 1 AH	對 於 1 WH 作 為 平均 1.95 v
Pb	3,866 g.	4.29 g.
PbO <sub>2</sub>	4,463 } 8,329 g.	
2H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3,660	1.88

極板之中，其活性物質作為 50%，活性物質之利用率作為 35% 而計算之，則極板全重量之 17.5% 得以利用。由上記之數字，則得 24.5 g./WH。又假如硫酸之比重，於已充電時為 1.30，於已放電時為 1.10（此乃假定硫酸之利用非常良好時），則比重 1.30 之硫酸需 12.8 g./AH，6.6 g./WH。硫酸與極板合計之，則為 31.1 g./WH。容器之重量作為全重量之 10% 而計算之，則為 34.6 g./WH 或 29 WH/kg。

由此觀之，則減輕極板框格之重量及增加活性物質之效率，對於減輕鉛蓄電池之重量，實為必要。

### 第五節 用途

鉛蓄電池之用途極大，本書無暇詳言；茲僅舉其主要者述之。

不移動蓄電池中，其需用最巨大者，為用為調節都市電力之蓄電池。於大都市每當朝夕皆需巨大電力。當此所謂“絕頂”（peak）之時，由蓄電池補助電力。反之，於夜深電力有餘之時，則利用之將蓄電池充電。此

種電池之設備，其能力為數萬仟瓦 (kilowatt) 小時者有之。柏林市於最近數年間，曾投千五百萬馬克以上之巨資，以設備巨大蓄電池云。蓄電池之屬於此用途者，每日須行充電放電，且地方儘有餘裕，又雖笨重亦無妨礙，故其陽極多用 Planté 式，陰極則用糊料式（例如箱形者）。然於近年，則因火力發電方面甚有進步，故於絕頂之時，可不依賴蓄電池，而自由發電以行供給，反為有利。因之，蓄電池對此用途，想今後諒無大進展矣。

近年來，大發電廠，百貨商店，大建築物等，大都設備蓄電池，以為預備電源，其需要甚多。其使用之目的，為主要電力停電之時，欲機械之運轉及燈光等不生障礙，故其放電機會極少。若一旦放電，則於數秒間放出巨大電流（大抵以萬 amp 為單位）。此蓄電池平時常充分充電，故其極板可不必如 Planté 式之能堪頻繁充電放電，而使用能堪急激放電之糊料式者。電話局不特須備蓄電池以供給電話機所需之各種電流，且須備外來電力停電時，能於數秒鐘或數分鐘內供給局內必需之全部電力。

近年來對移動蓄電池發生巨大需要者，為汽車方面。屬此用途之蓄電池，普通將三個連結而合成 6 v 之電力。發動機之開始發動，燈光，汽油機之點火等皆賴之。汽車進行中，可以充電。發動機之發動所需為急激放電，燈光所需則為緩慢放電，故其蓄電池規定兩種容量。一為 20 分放電率者（放電至 1.5 v），一為 20 小時放電率者（放電至 1.75 v）。極板種類使用糊料式（包含鐵格式）。

鐵路之信號，火車之燈光等，亦使用蓄電池。其陽極用 Planté 式，

鐵格式及其他之糊料式等。

以鉛蓄電池爲主動力之乘客車，不適於速力太急或道路惡劣之時。故對於私用車及街車等之乘客車，雖不及用汽油者之優良；然對於每日有一定行程之公共汽車則甚適宜。依此理由，都市之郵車，送行李車等亦可用之。而於工廠、倉庫、車站等地方，其搬運貨物之車輛，及礦山所用之蓄電池機車（於軌道上行走之牽掛車）等，尤廣用之。鐵路方面，亦有使用容量數百 KW 之蓄電池機車者；此時，其全體工作雖屬輕易，惟發動時需要巨大之力，適合於蓄電池之性能。此等車內往往備有 Diesel 機，能自行充電。又如德國鐵路，其乘載 100~200 人，行走 200 km. 以內之距離之搭客車，亦使用蓄電池車；在 1929 年之調查，共有 170 架云。

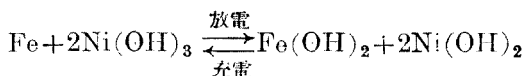
港灣中之小客船，亦往往有用蓄電池者。海無斜坡，故於蓄電池甚爲便利。潛艇潛航時之動力，全賴鉛蓄電池。故鉛蓄電池於國防上極爲重要，不待言也。

此外，關於無線電報、電話，放音等之屬於電工學者，或攜帶用電燈，及無動力發電之遠地方之燈光等方面，鉛蓄電池之用途極廣，且日益增加。

## 第六章 鹽基性蓄電池

### 第一節 愛迪生(Edison)蓄電池之構造

愛迪生蓄電池，其所利用之起電化學變化之真相，頗為複雜（參考第三節），惟其大略，可以次式表之，即  $2F$  之時，



此式與鉛蓄電池之反應式比較，則可發見其根本相異之處。即鉛蓄電池在充電放電時，溶質及活性物質之間，有  $\text{H}_2\text{SO}_4$  之出入，然於上式則無類此者。詳細論之，則此時因活性物質有加水性之故，有多少水分之出入，惟其出入者為水分，故不成問題。溶質之出入，幾近無之。故擴散之大小，不甚成爲問題。此點爲使極板容易構造之原因；且使用法變爲簡單，亦爲此故。又因其電解液爲鹽基性，可以使用鐵及鎳等爲材料，斯爲便利之處。但其活性物質較之鉛蓄電池之活性物質，則其凝着力及導電性皆極不良，此點爲使其構造上感覺困難之原因。因以上之相異，其極板之構造與鉛蓄電池之時大不相同。

陰極之活性物質爲微粉狀之鐵。製此之法，爲先製成純粹硫酸鐵之結晶，焙燒之，使氧化成爲氧化鐵。其次用水將未變化之硫酸鐵抽出除去之後，乃行加熱，同時用氫使之還原成爲微粉狀之鐵，而於氫氣流中使之冷卻。冷卻之後，勿使與空氣接觸，而將之投入苛性鈉溶液中，使微



粉之表面生成氧化層而被覆之。如是處理之後，則雖將之取出置於空中，亦不致發生燃燒現象。其後，將之乾燥及粉碎，更加以約 6% 之氧化汞而充分混和之。氧化汞於電池內迅速還原而成水銀，能補救放電狀態時活性物質之氫氧化鐵之不良電導性，且充電時，能使氫氧化鐵充分還原。將如斯之活性物質盛於二枚有多孔之鍍鎳鋼板之間而製成爲小箱。將多數之小箱嵌入鍍鎳鋼製之堅固極板框格中，用水壓壓之使其緊貼，同時且使小箱之面變成波紋狀，以堪耐膨脹收縮；如斯製成者是爲陰極板（第 40 圖及第 41 圖後面者）。

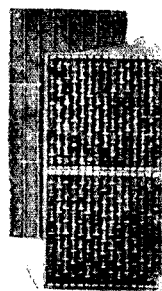
陽極之活性物質爲純粹氫氧化鎳。

製之之法，爲將純粹之硫酸鎳溶液噴成霧狀而加入苛性鈉之熱溶液中，使生成氫氧化鎳之沈澱（如是製得之沈澱易於洗滌）。將沈澱充分洗滌，乾燥並粉碎之，若僅用氫氧化鎳則導電性不良，故加以鎳之小塊薄片。製此薄片之法，爲於迴轉運動中之銅製圓筒之上，將鎳及銅交互電鍍。俟其兩種金屬之電鍍層各達 125 枚時，乃剝取之，並

剪成  $\frac{1''}{16}$  四方之小片，於是用化學方法將銅溶去之即得。電鍍之際，調節電流密度及時間，使鎳之厚度成爲  $1\mu$ 。薄片容積甚大，其 1 l. 之重不過 60 g. 而已。



第 40 圖



第 41 圖

陽極活性物質填於管中，其管爲將多孔之鍍鎳鋼帶向左捲繞或向

右捲繞而成者，其長為  $4\frac{1}{2}$ ，直徑為  $\frac{1}{4}$ 。將氫氧化鎳及鎳片（約全重量之 14%）交互填入此管之中，用水壓壓之。其全管中共成 315 層。此管套以八個鍍鎳鋼圈（由板鑿取）而緊箍之。其所以如斯嚴重者，蓋因其膨脹及收縮甚烈，必須堅固，且若膨脹時，細粒剝落，則其導電性減少故也。如斯所製之管，取其左捲及右捲者，交互排列於鍍鎳鋼製之框格中，將其全體壓緊。於是成爲一枚之陽極板。第 41 圖之在前面者爲陽極板，在後面者爲陰極板。

於鋼製鍍鎳之容器（此容器之壁底等部亦製成波動狀使之堅固）內，將上述所製之極板交互垂懸，其兩端之極板，則皆爲陰極板。各極板之間，置硬橡皮棒以隔離之。其次裝入電解液，加上覆蓋及附屬物等即成電池。電解液使用 21% KOH 溶液，而其中加有 LiOH 50 g./l.（幾近飽和）者，NaOH 亦可使用，惟其電阻巨大，是爲不利。KOH 溶液，其電阻最小時之濃度約爲 29%。然濃厚之時，氧化鐵之溶解度增加（於高溫時爲尤甚），且微粉狀鐵發生氫氣而溶解，故不相宜。因之選取上述之濃度。電解液中添加 LiOH 時，能增加蓄電池之容量。其主要影響在陽極板，乃屬事實；惟因何而有此作用？則尚未明瞭。電解液宜常使其不至吸收空中碳酸氣。

如上所述，愛迪生蓄電池之構造，大異於鉛蓄電池。至於其根本原因，則本節前部已述之。

## 第二節 愛迪生式以外之鹽基性蓄電池之構造

近數年來，愛迪生式以外之鹽基性蓄電池，其供實用者，種類頗多。

是種蓄電池，其共通之點，爲皆用氧化鎳以爲活性物質。其構造盡爲鑲嵌於極板之函袋式，決無如愛迪生式管狀者，是殆因製爲管狀時，其所需機械費用甚巨故也。陰極活性物質則與愛迪生式同，用微粉狀鐵而混以鎘。電解液概用苛性鉀溶液。

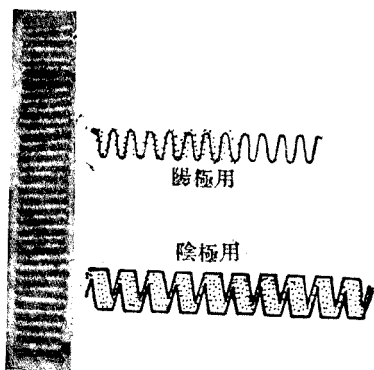
各種之中，其最近似愛迪生式者爲 SAFT 公司 (Société des Accumulateurs Fixes et de Traction) 之游子 (ionic) 蓄電池。陰極板與愛迪生式者幾相同，陽極板之構造與陰極板同爲函袋式，其中則充填以混有石墨以補助導電性之氫氧化鎳。愛迪生於 1904 年最初出品之蓄電池，其要領與此相同；惟用爲導電體之石墨未得圓滿結果，尤其於陽極，石墨氧化而消耗。故於陰極活性物質中，加以氧化汞，於陽極則添加鎳之小薄片。其後，則有方法可以增加石墨之安定度云。此外有鍍鎳於石墨之專利。次述諸電池中，其陽極板亦有使用石墨者。

“Ionic”以外之蓄電池，其陰極板用鎘。最初發明者爲 Jungner 氏 (1899)。其後，愛迪生亦獲專利，氧化鎘之導電性，較氧化鐵爲良，鎘且有對於自己放電甚少之特長。惟海綿狀鎘，於反覆行充電及放電之際漸次凝集，是爲其缺點，其凝集之程度，較海綿狀鉛爲甚；然 Estelle 氏發見使用鎘及鐵之混合物可免此弊。根據此原理而製造者，爲 Jungner-Estelle 式（或簡稱之曰 Jungner 式）蓄電池，其形式甚多。於此蓄電池中，鐵之存在，以  $\text{FeO}$  之狀態爲主，其有效活性物質，幾全爲鎘。製造鐵及鎘之混合物之一法，爲電解兩金屬之硫酸鹽之混合溶液，使兩金屬同時析出，乾燥及粉碎之即得。粉狀鎘之製造法中，有用鎂將硫酸鎘溶液還原之方法。Jungner 氏稱 Cd 爲 85%，Fe 爲 15% 時爲最良。然於

實用者中，則 Cd 較此為少者居多。

蓄電池中有名乃弗 (Nife) 蓄電池者，是乃因其使用 Ni 及 Fe 而得是名。此蓄電池中亦有用鎳，並用石墨以補助陽極之導電性。其活性物質，則陰陽兩極皆為函袋式。所謂阿爾克朗 (Alklum) 蓄電池者其構造與此略同。

俄爾夫 (Wolf) 蓄電池 (Friemann & Wolf 工場之製品)，則其陽極板之製法，乃在穿有多孔，厚 0.02 mm. 之薄鎳帶上，用特別方法，塗布活性物質 (氧化鎳) 之糊料，將之摺疊，使成起伏如波紋狀 (參考 42 圖)，於是將之壓嵌於框格。其陰極板，則為於同樣摺疊成波



第 42 圖

第 43 圖

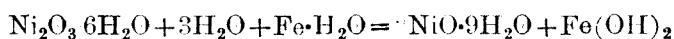
紋狀之二枚鎳帶之中，填以活性物質，而壓嵌之於框格。於活性物質中，雖未特別加入補助導電性之物質，而鎳之薄板能呈此作用，此與鉛蓄電池極板相似。陰極之活性物質為由鎳，汞及鐵之三者而成。

### 第三節 鹽基性蓄電池之性能及用途

1. 基礎起電反應式 現今實用之鹽基性蓄電池，其起電力不致因電解液濃度之差異而生差異。例如據 Förster 氏實驗之結果，於愛迪生式電池  $-Fe/KOH/Ni_2O_3+$  其例如次 (於  $25^\circ C.$ )：

	KOH	E	E之差
第一實驗	5.30N	1.3349v	0.0029v
	2.82	1.3377	
第二實驗	2.76	1.3440	0.0023
	4.70	1.3417	

若起電力與濃度完全無關，是足為於基礎起電化學變化，其溶質及溶媒皆與反應無關之證據。然於事實，其起電力稍有變動者，乃為其溶質或溶媒有多少參加其反應之證明。實際愛迪生蓄電池之活性物質之作用，依 Zender 氏之研究，則對於  $2F$  之充電，有  $2\sim 3$  g. 之水為之固定。放電之時，則復將之遊離（此遊離及固定與鉛蓄電池相反）。陰極之活性物質，則似於充電狀態為  $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ （充電方完時為  $\text{NiO}_2$  將於後述之），於放電狀態為  $\text{NiO} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 。若放電狀態之陽極活性物質，假定其為如 Förster 氏所說之  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ，則其起電化學方程式為：

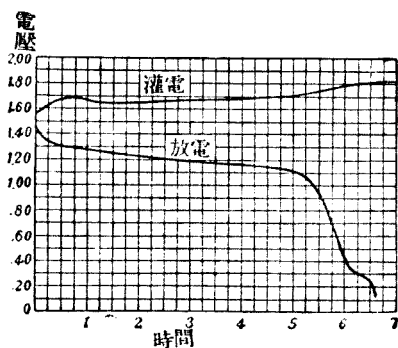


如是，鐵亦被視為含水之物，恐  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  亦為  $\text{FeO}$  含物。此等氧化物之含水度，大約依其狀態而異，故上記之式，恐非精密。然姑無論其如何，KOH 分子於充電或放電皆無所出入， $\text{H}_2\text{O}$  之出入亦少，乃屬確實之事。此即為鹽基性電池，堅固耐久，容易處理，及其構造上無須慮及擴散作用之根本理由也。

依此理由，雖檢查電解液之比重，亦不能知其充電或放電之程度。

鹽基性蓄電池之研究，從來極盛。惟關於活性物質，則尚極多研究之餘地。

2. 愛迪生電池之充電放電特性 第 44 圖所示，為愛迪生蓄電池用標準放電率（5 小時），依一定電流而放電，及將此蓄電池充電時之電壓。充電方完之電壓，約為 1.5 v；放電時，最初急激降下至 1.3 v 左右，然後徐徐降下而達 1.1~1.0 v，自是以後，又復急降。依標準放電率而放電，則其電壓達 0.9 v 時，其所放之電量，作為其容量。實則雖更行放電，亦因電壓急降，不能更得巨大容量。

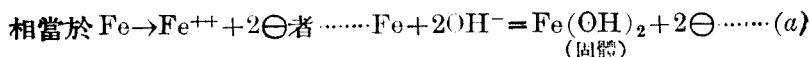


第 44 圖

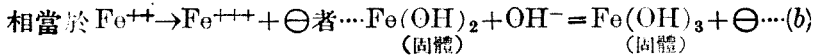
充電方完之愛迪生蓄電池，其陽極活性物質中含  $\text{NiO}_2$ （過

氧化鎳）頗多，因之電壓較高。放置之時， $\text{NiO}_2$  自然分解而成  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ （為此之故，充電後一日間約損失容量之 10%），其電壓亦降至 1.3 v。上圖放電曲線中最初之急激降落部分，即為利用  $\text{NiO}_2 \rightarrow \text{Ni}_2\text{O}_3$  之反應者。充電之後，經過長時間而後放電者，無此部分。至於其次容量之大部分，其陽極反應為  $2\ominus + \text{Ni}_2\text{O}_3(aq) + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{NiO}(aq) + 2\text{OH}^- + aq$ 。若缺乏  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ，則陽極電位即行急降。

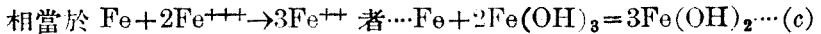
至於陰極方面，則充電方完時，海綿狀鐵將氫吸藏，陰極電位因之甚低。然若開始放電，則此氫立即消失，陰極電位速變高。其後之反應則為：



如是，Fe 之表面為  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  所覆，難受作用，則其反應成為：



於是， $\text{Fe(OH)}_2$  之被膜破裂， $\text{Fe}$  之表面露出，而與  $\text{Fe(OH)}_3$  相接觸，故兩者之間，又生作用。



第一級之反應為  $a$ ，第二級之反應為  $b$  及  $c$ 。活性物質為純粹海綿狀鐵之時，乃有此各級反應。至如愛迪生蓄電池有水銀存在之時，則  $\text{Fe}$  甚為活動， $a$  之反應，能深入鐵粉內部，故其反應不見有特別之階級，而其所利用者，以  $a$  之反應為主。

充電之時，其反應機構非放電時之逆。其不可逆之反應甚多。就陰極而觀之，則鐵粉之表面為  $\text{Fe(OH)}_2$  所被覆，難即起還原。為須先使水銀面上發生氫之故，其電壓須甚低。其次，依此發生期之氫將  $\text{Fe(OH)}_2$  還原，於是始得海綿狀之鐵。若鐵一旦現於表面，則其後之  $\text{Fe(OH)}_2$  之還原，極為容易；是為充電時之電壓曲線呈起伏之原因。

陽極方面，其不可逆之反應亦多。本來，將  $\text{NiO}$  氧化而成  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ （相當於  $\text{Ni}^{++} \rightarrow \text{Ni}^{+++} + \ominus$ ），即為既足。然此直接反應，未能迅速進行，故陽極電位變為甚高，而生成  $\text{NiO}_2$ （相當於  $\text{Ni}^{++} \rightarrow \text{Ni}^{++++} + 2\ominus$ ），此  $\text{NiO}_2$  與餘剩之  $\text{NiO}$ ，起化學作用，而生  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ （相當於  $\text{NiO}_2 + \text{NiO} = \text{Ni}_2\text{O}_3$ ； $\text{Ni}^{++++} + \text{Ni}^{++} \rightarrow 2\text{Ni}^{+++}$ ）。此間接之反應雖甚迅速，然其電位須高至與  $\text{NiO}_2$  相當。

若用標準電流而行充電，則其電壓最初急速升至  $1.6 \sim 1.65 \text{ v}$ （其間有極大之處，如上所述），其後徐徐上昇而至  $1.75 \sim 1.82 \text{ v}$ ，自此以後，則幾不變，此時為水電解之電壓；充電最初，既有多少之水電解隨之，及

其末期，則全為水之電解。

電流效率及能之效率，皆劣於鉛蓄電池。以標準放電率將其全容量放電之後，再充電，更立即施行放電，則其電量效率約為 70%。若放電率非標準放電率，且充電之後，曾經放置若干時間，然後放電，則其電流效率較此為小。若使用電量僅為全容量之一部，則其電量效率較大。充電電壓之平均約為 1.7 v，以標準放電率而放電時，其平均電壓約為 1.21 v，因之，能之效率約 50%。其重量則約為 25~30 wh/kg。

用種種放電率放電時，其平均電壓如次；但此乃其實際容量對於所示容量為 110% 之電池。

A. 放電率	$\frac{1}{5}$	1	2	3	4	5
B. 規定之終結電壓 v	1.05	1.00	0.91	0.82	0.73	0.64
C. 實際之終結電壓 v	1.20	1.13	1.01	0.90	0.78	0.64
D. 平均電壓 v	1.27	1.23	1.13	1.04	0.94	0.85

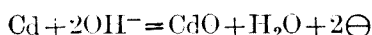
- (註)
- 以 5 小時放電率之電流為標準，以其倍數表之；即 2 之時，與 2 $\frac{1}{2}$  小時放電率相當。
  - 以達此處所規定之終結電壓時計算其容量。
  - 因此試驗所用之電池，其實驗容量為所示容量之 110%，故達規定之放電時間後，其電壓仍未降至如 B 所示之規定終結電壓，而為此 C 所示之電壓。
  - 放電至 C 之終結電壓時之平均電壓。

3. 容格那 (Jungner) 式蓄電池之特性 陽極之作用與愛迪生蓄電池相同。

至其陰極，則第一有  $\text{Cd} \rightarrow \text{Cd}^{++} + 2\ominus$  之起電變化。然此  $\text{Cd}^{++}$  與

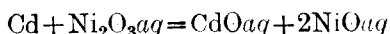


$\text{OH}^-$  作用,而有  $\text{Cd}^{++} + 2\text{OH}^- = \text{Cd}(\text{OH})_2$  之變化,此氫氧化鎘失去  $\text{H}_2\text{O}$ ,而成氧化物( $\text{Cd}(\text{OH})_2 = \text{CdO} + \text{H}_2\text{O}$ ),故其結果為



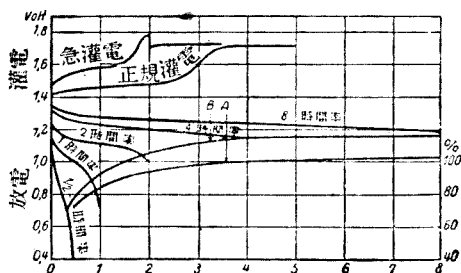
惟此處之  $\text{CdO}$ ,恐或為含水之物。

將陽極活性物質簡單思之,則蓄電池之全體反應為:



Jungner 式蓄電池陰極板之電位,於電路開放時,較愛迪生蓄電池之陰極板約高  $0.03 \sim 0.05 \text{ v}$ ;此差異在放電時,亦仍繼續。關於其他各點,則放電時,幾與愛迪生電池無異 然充電時則稍有不同。愛迪生電池於充電之初期,即有氫氣發生,且其電壓必須為  $1.6 \sim 1.65 \text{ v}$ 。Jungner 式電池,則於充電初期無氫氣發生,電壓於  $1.4 \sim 1.5 \text{ v}$  間長期繼續,及至充電終結,則上昇而與愛迪生電池相等。其前部分相當於  $\text{CdO} \rightarrow \text{Cd}$  之變化,其後部分則相當於  $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$  之變化。是故,活性物質中  $\text{Cd}$  之分量多時,其前部分較長。如上所述,氫之發生甚少,充電電壓又低,故其電量效率及能力效率皆較愛迪生電池為良,自己放電亦少。Wolf 電池之自己放電

於一年間約為 25% 云。第 45 圖所示為  $\text{NiFe}$  電池之充電及放電電壓之曲線:  $A$  為種種放電率時之容量對其規定容量之比例(%),  $B$  為終結電壓 (v); 電池



第 45 圖

量約為 25 wh/kg.

**4. 鹽基性蓄電池之用途** 鹽基性蓄電池缺點甚多，效率低，電壓低，充電及放電時之電壓相差甚大。對能率而言，其容積甚大，及價格特貴。故不移動之蓄電池幾無用之者。然此蓄電池有特別優良之點，即堅固耐久是也。電池堅固，能堪震動；且能堪粗暴之充電或放電。例如急激充電或放電皆能受之；而於放電狀態長期放置，然後充電，亦復可用。其電池之生命甚長。故此蓄電池被採用於移動方面。於此用途，電力費不過占全費用之極小部分，故效率不良亦往往不成問題。

輸送行李汽車之動力，火車之燈光，及鑛山用之蓄電池機關車等皆用之。煤鑛坑內用之攜帶電燈亦廣用之；對此用途則 Jungner 式為尤宜，因其自己放電甚少，無氫氧發生之危險故也。對於乘客汽車之發動則不甚適用，蓋因若欲得同樣之短絡電流，鹽基性電池須比鉛蓄電池有 20 ~ 30 倍大之容積故也。

鹽基性蓄電池，其待研究之點甚多。

## 第七章 製造蓄電池之主要條件

蓄電池之作用由三段合之而成。

A 於充電時，將電能變為化學能。

B 將此化學能貯藏至需用之時。

C 需用之時，將化學能變為電能；即放電是也。

當其作用之時，電池活性物質所受之變化如次。(A) 於充電時，由遊離能低之狀態變為遊離能高之狀態，(B) 保存其狀態至必要時期，(C) 至必要時，復歸遊離能低之原有狀態。惟於(A)及(C)須無副反應之發生，於(B)則須無自己放電（即自然變為遊離能低之狀態）。

本來，如斯之可逆反應系，原屬無窮（參考第一章）。蓄電池之種類應極多。然於實際，則蓄電池之製造殊非易事。茲舉曾經失敗之諸例，並示製造蓄電池之主要條件如次。

丹尼爾氏 (Daniell) 電池為有名之可逆電池。然若用之為蓄電池，則多有不便之處。 $\text{Cu}^{++}$  進入鋅極之室中，析出於鋅上，而成局部電池，因之，自己放電甚為顯著。若於  $\text{CuSO}_4$  及  $\text{ZnSO}_4$  溶液之間，安置隔膜以防止之，則不特因此而增加電阻，即其隔膜亦未能完全防止  $\text{Cu}^{++}$  之不良影響。是以吾人皆知如此類電池，其有二種電解液者，不適以之為蓄電池，乃一通例。

其次，丹尼爾電池之缺點，為充電時鋅不能完全回復原狀是也。關於此點，則其電解液僅一種者亦然。例如  $-\text{Zn}/\text{NaOH}/\text{CuO}+$  之電池

(參考第二章第二節)，曾被視為蓄電池而研究之。事實上，一時亦曾用之為蓄電池(例如 1893~1894 年於美國紐約市，其後更於德國 Hagen 市用於電車)，惟未幾即復廢棄。此電池之最大困難，在於充電時之陰極。或者析出之鋅不能緊附於陰極，或者鋅不能析出，而只發生氫之氣體。此原因之一部，恐或為陽極之氧化銅非完全不溶性，其少量溶解，進至陰極而析出，使氫之過電壓減低，鋅之析出狀況因之不良。總之，充電或放電時，活性物質之主要部分出入於溶液及極板之間者為不良，此亦可視為通例。吾人試思，使現今所用鉛蓄電池之構造及使用法感覺困難之主因，為充電及放電時  $\text{H}_2\text{SO}_4$  之出入，則亦可領悟之矣。

用鋅為陰極，以代鉛蓄電池之鉛陰極之電池 ( $-\text{Zn}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{PbO}_2+$ )，其電壓為 2.4 v，此點雖優，然若以之為蓄電池，則有缺點與前述者相同。即鋅或析出如樹枝狀，不能緊附於陰極板，或且伸長而達陽極。How 氏試驗 (1902 年)  $-\text{Zn}/\text{ZnBr}_2/\text{Br}_2\text{C}+$  電池，得 1.7 v 之起電力。據稱：此種電池，於短時間內頻行反覆充電放電，則或適當。其言外之意，為不宜於長時間之蓄電，即自己放電甚巨是也。往年驚動世界之西班牙 Almaila 電池，其意趣亦與此相同，惟試驗結果未見優良。此等電池，不論其於陰極或於陽極，其活性物質之主要部分，於充電或放電時皆有出入，故屬不良。

由是而觀，則活性物質，以不溶性之物為良。觀於前述氧化銅鹽基性電池，其  $\text{CuO}$  溶解度之影響，即可明瞭陽極活性物質，尤須為溶解度小之物。

其次，活性物質必須導電性良，且緊黏於基板。電解液則其導電度

須大。

電池之能完全備具上述各種條件者，殊為難得。鉛蓄電池雖屬質重，且充電或放電時有  $\text{H}_2\text{SO}_4$  之出入等缺點，然  $\text{PbO}_2$ 、 $\text{Pb}$  及  $\text{PbSO}_4$  三者之溶解度皆小，其附着力又大， $\text{PbO}_2$  及  $\text{Pb}$  則導電性亦良，實具有蓄電池之優良要素。愛迪生式及 Jungner 式，則其活性物質之附着力及導電性皆有不足之處。惟其不溶性之點，及充電或放電時活性物質無所出入，是為優處；其所以供實用者，即此故也。

苟欲從新創製蓄電池時，須詳細考慮上述各種過去之經驗及其構成之主要條件，是為至要。

### 參 考 書

K. Arndt, Technische Elektrochemie, 1929.

G. W. Vinal, Storage Batteries, 第二版, 1930.

W. Bernbach, Die Akkumulatoren, 1929.

C. Drubker und A. Finkelstein, Galvanische Elemente und Akkumulatoren, 1932.

龜山直人, 電氣化學之理論及應用, 上卷, 第二版, 1930.

J. T. Crennell and F. M. Lea, Alkaline Accumulators, 1928

# 電化學工業

## 第一篇 總論

### 第一節 緒言

電化學工業者，乃利用電流之化學效應，或利用依電流而生之高溫之化學工業之謂也。

電流之化學效應中，其最重要者為電解。此外尚有與電解稍異之電滲透法（electro-osmosis）等諸法。電解熔融之鹽類可製成鋁、鎂及鈉等輕金屬。而近年來，則金屬之鈹（Be）亦經現於市面。電解重金屬之水溶液，則可精製金、銀、銅、鉛、鋅、錫、鈹等金屬，或則將此等金屬由其原鑛而抽出之，並可行電鍍及電鑄，又或依金屬之陽極處理方法而製顏料，或則製成防腐防蝕或電絕緣性之皮膜等於金屬表面。自昔電化學之利用於印刷術者，只限於依其電解附着於陰極之製版方法一途而已，然現今則依陽極處理之腐蝕方法，亦已見諸實用。對於鹼鹽類之電解，自古已製得氯、苛性鹼、氯酸鹽及過氯酸鹽等。至近年來，則隨氮合成法之發達，其有水力電設備之各國，皆大規模施行水之電解。

利用電解之氧化及還原，其用途甚廣。各種工業藥品及顏料等，多依此法而製造之。至若善用電滲透法時，則各種物質之乾燥、沈澱、浸透，

精製等工程，皆容易爲之。

至於利用電流所生高溫之法，則有一種特長，即用燃料而加熱之方法所不能達到之高溫，或則縱可達到而於工業上感覺非常困難，或則非常不利之高溫，若用電爐，則容易得之是也。碳化鈣，氮化鈣，人造石墨，氧化鋁及磷等，皆依此法而製得之，此外碳化矽 (carborundum)，人造剛玉 (alundum) 及 mullite 等高級耐火物，亦皆依此法而製之。

電化工業對於吾人平常之生活及國防，極關重要。

吾人日常生活與電化工業之有密切關係，苟稍事觀察，立可明白。世界所用銅之大部，多依電解精製而得者，故所有銅幣，電燈電車之銅線，與黃銅所含之銅等，大抵皆可認爲由電解而來之物。金，鎳，鉻等之電鍍物品，鋁製之日用品，含磷及氯酸鉀之火柴頭及其箱面所塗之藥料，印刷之電解製版等，在在皆足使吾人憶及電化學。其次，不甚彰著者，則製造紙，肥皂，人造絲等所用之苛性鈉，亦爲電解製品。於糧食上極關重要之氮肥料，其硫酸銨亦多爲由電解所得氫而製成。

電化學製品之中，對於日常生活，雖無直接關係，然其爲他種工業之原料或補助材料者，亦復不少。例如鋁爲各種輕合金之材料，合成有機化合物如染料時，使用鈉，氯，苛性鈉，鉻酸等，製造氨及硬化油時，使用氫等例，皆爲電化學製品之成爲他種工業原料者也。又如鐵工所必需之研磨材料，carborundum, alundum, 及銲接切斷時使用由碳化鈣而生之乙炔（電石氣）等，是乃屬於補助材料之例。

電化學對於國防上之貢獻，吾人只觀化學兵器之毒氣，即可明瞭。毒氣之製造，其不涉及氯與苛性鈉者，幾屬無之。航空機之用鋁，潛艇之

用蓄電池，通信機關之用電池蓄電池，爆炸藥之用氯酸鹽及過氯酸鹽等，皆足明示電化學在國防上之重要地位。

其次，電化工業又為電力之極良用途。此工業之電力負擔率極高。即其平均消費電力，對最大消費電力之比甚高，尤以電解工業之時，常可達 90~95%。

## 第二節 電化學工業之物與

電化學之學術自古有之。Davy (1778~1829), Faraday 氏等學者研究電化學之時，為 18 世紀末以至 19 世紀之初。其當時，因無法取得廉價之大量電力，故未興工業。僅有電池所能為小規模之金銀等電鍍業，於 1850 年間即經實行。於 1869 年，則依電鑄術而製鐵之印刷面亦達於實用。

未幾，發電機發明 (1870~1880)，由是能供給大量而廉價之電力，1870~1880 年間，德，英，美等國利用發電機而行銅之電解精製，得良好之成績。於是電化學乃若決江河，而入實用時代。主要之電化工業，實起於 1890 年前後數年之間耳。茲列表示之如次。

	發 明 者	實 施 地 方
銅之電解精製	1880 年間	德, 英, 美
酸    鉀	1886~1891	瑞士
銅	1887~1888	瑞士
鋁	1890	美
鈉	1888	英
磷	1889	Readmann
電    化    鈣	1890	Moissan (法), Wilson (美)
解    鹼    類	1890	Griesheim-Elektron 工場
電    化    砂	1891	Acheson
造    石    墨	1893	Castner
人    造    石	1896	Acheson
人    造    墨	1896	美



自此時代之後，乃不復見劃時代的顯著之飛躍，各工業漸次發展，應用之範圍亦漸擴大，水力電發達之後，尤形興盛。

### 第三節 各國之電化學工業

吾人當檢查各國電化學工業之分布以前，有考慮其分布原因之必要。一面，則關於各種電化學工業皆各有其特性，一面，則關於各國之工業狀態，亦各有其特點；兩者一致之時，其工業即盛興於其地。

於各種電化學工業之諸特點中，其重要之點為：

1. 電力費之多少，電力費在全生產費中所占之位置之如何。
2. 其原料為何，所需若干，其原料為各國皆有出產者抑為特產者。
3. 其製品為國際的有大需要者抑為其需要只限於某國者等是也。

其次，所謂各國之工業狀態，即指其國家之資源狀況，及其國內工業之發達程度，與鄰近各國工業之發達程度等而言也。

**1. 電力類之工業及搬運類之工業** 凡電化學工業，無論何種，皆需電力。其所異者，乃需要之程度及形式之不同而已。今試思欲合理的決定工場之位置時，電力方面果應占何位置？

假如工場之位置在於甲地，則經營工業，其各種原料，燃料及補助材料等，皆須由其產地而運至甲地，其次，則製品及其副產品必須由甲地而運至其需要地。此等所需運費，依甲地之位置而異。其次，則工人薪金及電力費亦因甲地之位置而異。欲決定其工場之合理的位置時，須求生產費總額最小之甲地。至於具體之問題，雖屬複雜，然工業特質之最簡單考察，固明明在考察運費及電力費而已。今假如對於製品一噸所

需之電能總額為  $W$  kwh, 對於搬運製品一噸所需之運輸總量 (製品一噸 + 副產品 + 燃料 + 各種原料及補助材料) 為  $T$  噸, 則  $T/W$  與使用單位電能時所應運輸之量相當, 此稱之為搬運率 ( $P$ )。

搬運率大者, 其工業稱之為搬運類工業, 其工場設於運輸便利之地, 較勝於電費低廉之地。搬運率小者, 其工業稱之為電力類工業, 其工場之位置與前者適相反。茲舉數例如次。

製 品	所 需 材 料	$T$ (搬運總量 包含製品)	$W$ (電能) (kwh)	$P$ t/1000 kwh
鋁	鐵 礬 土 5t	18 t	30,000	0.6
	石 灰 10			
	電極及其他 2			
苛性鈉 及漂白粉	食 鹽 2	8	3,500	2.3
	煤 炭 2			
	石 灰 0.5 (製品之漂白粉2.3)			
合成硫酸銨, 電解氫法	硫 黃 礦 0.5	1.6	4,000	0.4
	其 他 0.1			
碳化鈣	石 灰 石 1.75	3.8	4,000	1.0
	煤炭及其他 1.0			
電解精銅	粗 銅 1.0	2.2	400	5.5
	煤 炭 等 0.2			
電解精鉛	原 料 鉛 1.0	2.0	200	10
電 解 鋅	礬石硫黃等 4.0	5.0	4,000	1.3

由此觀之, 則於電解精銅工業, 其搬運量  $T$  雖小, 然因其  $P$  大之故, 其工場應設於運輸便利之處, 或則設於鑛山精鍊廠之鄰近, 或需要地之

鄰近等之理由，可以明矣。精鉛工業亦然，至於電解鋅工業，則其搬運量雖巨，而以電費廉處為有利。電力類工業之極端者，首推氮之合成工業及鋁工業，此等工業，專以電力廉處為有利。尤其於鋁工業，若製成氧化鋁之工程於石炭低廉處行之，則  $P$  愈小，因之雖在遠方，仍以運氧化鋁往電力低廉之處，而行還原為有利。此種關係，不論其為於一國之中或於國際間，皆屬同樣。碳化鈣及苛性鈉工業，其  $P$  位於中間，然前者似宜稱之為電力類工業，後者則似宜稱之為搬運類工業。

**2. 電化學工業之中心地方** 如上所述， $P$  之小者聚集於電力廉處。試觀日本之合成氮工場，皆設於延岡，水俣，朝鮮，富山等邊鄙之處，即可明瞭。如是，電力低廉之處 形成一工業之中心地帶。此種情形，於一國中或國際間皆可見之。聚集於大中心地之工業，為電力類工業且有巨大需要者。電力巨大而低廉之處，多為水力豐富之地方。故美國之 Niagara 瀑布，歐洲之阿爾卑斯 (Alps) 山之四周（法，意，德，瑞士等），法國之 Pyrenees 山地，挪威多峽江之海岸地方，瑞典諸湖之湖畔等，皆成為此種工業之中心地帶；故鋁，合成氮，碳化鈣，氮化鈣等工業極盛。惟有德國，則因其地產廉價之褐炭，故用火力發電而製鋁等，斯為特異而值注目者。

**3. 需要之廣狹及資源之一般性** 碳化鈣，氮化鈣等工業，於各地易得其原料，且其需要亦廣，故於各國電力低廉之地製造之。然至於碳化矽，人造石墨，熔融結晶氧化鋁，磷，鎂，鈉等，則其工業雖屬電力類，惟其需要較為有限，故工場之數少，而於一般工業發達之德、美等國行之。

電解苛性鈉及氯，因其需要甚廣，各文明國最少者亦有二三工場，尤以化學工業發達，而食鹽價廉之德、美兩國為盛。氯酸鹽及過氯酸鹽工業盛於德，法，瑞典等國。過氧化氫，電解氧化之工業，則以化學工業發達之德國為主。

電鑄及電鍍工業，極為普遍，各國皆有之。

銅，鋅，鉛等之精製及抽出等冶金工業，多受原料之支配。美國地方此業特盛。銅之精製，則於需要國行之者，亦復不少。茲列表如下，以示電解法利用於重金屬之程度。

關於貴金屬冶金之電解法

世界				美國		
金屬之種類	依各種方法之全產額 單位 1000 t	其屬於電解者 單位 1000 t	比	依各種方法之全產額 單位 1000 t	其屬於電解者 單位 1000 t	比
銅，溼式抽出	1928年 1883	200	10.6%	935	30	3.2%
銅，精製一次	1931年 —	—	—	681	623	91.6
銅，再製	同上 —	—	—	70.8	70.8	100.0
鋅(抽出)	1931年 1130	370	32.7	—	—	—
鎳	1928年 55	15	27.3	—	—	—
鉛精製	1928年 1847	221	12.0	814	61.6	7.6
鋇抽出	1928年 —	—	—	1.88	1.40	74.6
銀精製	同上	—	單位 1,000,600 盎司	115	139.5	82.7
銻抽出	同上	—	—	—	—	100

4. 各國之電化學製品產額 據予(原著者)之調查，則各國之主要電化學製品之產額如次表所示。

國別	碳酸鈣		氮化鈣 出產額 單位1000t	合成氨 (使用電解氫) 單位1000t	鋁 單位1000t	鎂 單位t	碳化矽 及人造剛 玉工場	電解銅 工場	電解鋅 工場	氯酸鹽 單位10:0:0	苛性鈉及 苛性鉀電 解法
	消費額 (電水, 熔接用)	出產額 (氮化鈣 用之外)									
歐洲	1930年	1929年	1929年	1932年	1929年			1930年	1931年		
意大利	30	40	77	13.2	單位t	—	—	—	3	1.3	21
法國	96(1)	110	64	14.1	70	4(以上?)	1(在建設中)	2	2	8	23
德意志	55	170	450	13.8	1,200	4	7	3	3	30	110
瑞典	4.5	13	30(2)	13.8	—	?	—	—	—	3~4	有
英吉利	43	—	—	8.8	—	—	—	—	—	—	有
西班牙	22.5	21	—	1	—	有	2	1	—	有	3.5
比利時	13.2	1	30	—	—	—	1	1	—	—	20
捷克	8.5	—	27	—	—	—	—	—	—	有	有
克國	12.0	—	139	—	—	—	—	—	2	—	有
波蘭	3.2	30	28	2.5	—	有(2)	—	—	—	4	5
挪威	1.8	34	65	60	少量	1	—	1	2	—	有
其他各國	—	巨羅斯拉夫 巨羅斯拉夫 70(?)	奧地利亞 3.7	—	—	—	奧地利亞1 蘇俄(?)	—	蘇俄3	—	—
美洲											
北美合衆國	150.33	?	—	47.6	650(3)	9	11 { 精鍊8 抽出3	4	?	?	600
加拿大	10	?	150	17.8	—	—	—	1	—	—	有
智利	5.6	—	—	—	—	—	—	抽出2	—	—	—
其他	—	—	—	—	—	—	—	非洲抽出2 大洋洲抽出2	非洲1 大洋洲1	—	—
日本	70	(30)	161	—	少量	1	5	—	—	有	30
世界合計	650	650	1,200(4)	152.8	—	—	—	—	—	—	512以上 1930年 250

註 (1)包括殖民地 ( )恐稍爲過大 (3)有稱實爲10,000左右者  
 (4)1930~1931年,氮-00,100t (5)1930年~30

5. 用於電化學工業之電力 根據上表而計算，則世界電化學所用電能總額如次。有 \* 記號者為 Hess 氏 1929 年之預算。

種類	kwh/kg.	世界產額 單位 1000 t	電能 單位 1,000,000 kwh
碳化鈣	3~3.5	650	2,200
氮化鈣(氮)	15	200	3,000
合成氨(氮)	20	203	4,060
電弧法硝酸(氮)	70	3	210
鋁	25	153	3,820
鎂	20	3	60
鈉	15	25	375
苛性鈉(及氯)	3	350	1,100
鋁之合金	—	60~100*	600*
電製鋼	—	1,500	(150~1500)
碳化矽	2.5~12	68*	80*
人造剛玉	2~4	40*	120
石墨	5~8.5	25*	175
銅精製	0.3	1,200	360
銅抽出	3	200	600
鋅抽出	4	375	1,500
鉛精製	0.1	220	22
鎳	—	15	—
合計			17,582

此外尚有多數於上表中未及計算之者。故其結果，利用於電化學工業之電能總額大約 20,000, 10<sup>6</sup> kwh  
電力總額大約 250 萬 kw

各國所使用之電力總額約略如次。

國 別	意	法	德	瑞士	瑞典	挪威	美	日本
10 <sup>9</sup> kwh	2	2.3	3.9	1.8	1.2	5.0	7.4	2.5

## 第二篇 水溶液電解總論

### 第一章 水溶液之導電性及其電離

#### 第一節 溶液中之離子

溶媒本身幾無導電性，然溶解某物質於其中而成之溶液則成爲有導電性之物，故於其溶液中之溶質稱之爲電解質。同一物質於某一溶媒中則爲有導電性於他溶媒則爲無導電性者，亦常有之。溶液之所以有導電性者，乃因其電解質之衆多分子中之一部或全部於其溶液中，分離爲帶正電之粒子及帶負電之粒子，而此帶電粒子乃隨電場作用之方向而移動故也。如是，大如分子之帶電粒子稱之曰離子。帶正電者稱之爲陽離子 (cation)，帶負電者稱之爲陰離子 (anion)。電解之時，陽離子向陰極 (cathode) 而移動，陰離子向陽極 (anode) 而移動。分子解離而成離子之現象，稱爲離子解離或稱電離。

電之最小粒子爲電子，故離子一粒之帶電量，乃以此電子之電量爲單位時，成爲 1, 2, 3, 4 等之整數倍數，決無如 2.3 倍之非整數之帶電者。帶電爲電子電量之單位之離子，稱爲一價離子。帶電爲 2 之時，其離子稱爲二價離子。例如  $K^+$ ,  $Cl^-$  爲一價離子， $Ba^{++}$ ,  $SO_4^{=}$  爲二價離子；此外更有多價之離子存在。

一種溶質之分子電離而爲離子時，其陰陽兩離子之帶電，雖符號適



相反，而其電量則相等，決不致有陽荷電過多或陰荷電過多之事。故電解質溶液，苟就其全體而觀，則無論何時，皆為電中性。

溶液中之分子數雖屬相等，然依其電解質之種類，其電離為離子之部分，有多有少。例如將1克分子之  $\text{KCl}$  溶解於1 l. 之水中時，全部殆皆解離而為離子， $\text{K}^+\text{Cl}^-$  各成1克離子 / l. 之濃度。然溶解1克分子之醋酸 ( $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ) 於1 l. 之水中時，其電離部分極少，於常溫時僅約0.4%。故此時之  $\text{H}^+$  及  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  之濃度，各皆不過0.004克離子 / l.。其不電離仍為  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  之形而存在者有99.6%，即0.996克離子 / l. 之濃度是也。

如斯，電離部分之少者，即電離度之小者，稱之為弱電解質；電離度之大者，稱之為強電解質。屬於強電解質者，於水溶液為強酸強鹼及鹽類是也。無機酸及鹼類，如氫氰酸，碳酸，硫化氫，硼酸，矽酸，氫氧化銨等之水溶液，雖為弱酸或為弱鹼，然多為強電解質。鹽類則不論其屬有機或為無機，普通皆為強電解質，其電離度甚大。惟間亦有例外，例如  $\text{HgCl}_2$  是也；此物於水溶液中，幾不電離。

據近年來之研究，強電解質殆皆全部電離，通常之時，可視為無不電離之部。最近 Nernst 氏等就稀釋熱之變化而觀察，發見於強電解質溶液中，亦有會合離子之存在；然本書則視強電解質為全部電離之物。

屬於弱電解質者，於水溶液為有機酸及鹽基，前例所舉之弱酸弱鹽基是也。有機酸中，亦有強酸即強電解質者，例如  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  是也；惟多數為弱電解質。

如上所述，於溶液中，有離子與不電離之分子，如獨立之運動單位而存在。溶液非常稀薄時，此等粒子互相影響之作用極小。即或稍為濃厚時，其不電離之分子，因未帶電，故受其他不帶電粒子或離子之影響者甚少。然各離子，則皆帶有電，故其溶液中離子濃厚之時，各離子間之平均距離縮小，因之，離子互相發生影響。溶液極濃厚時，作為別論，於普通濃度時，則呈離子濃度較小於真正濃度之現象。溶液之導電度，滲透壓，沸點，溶媒之汽壓等，普通皆較依離子濃度而期待者為小。例如於 KCl 之 0.1 M (1 M 為 1000 克水中 1 克分子之濃度) 水溶液中， $K^+$  及  $Cl^-$  固各有 0.1 M 之濃度，然其所呈僅若 0.08 M 者。此蓋因離子濃度雖確為 0.1 M，然離子之活動量不能與之一致，其活動量係數為 0.8 故也。溶液中之離子濃度愈大，則離子之活動量係數愈小。此等關係，於後節當詳述之。

## 第二節 法拉第 (Faraday) 定律

無解離或會合之氣體狀物質，其一克分子中之分子數，稱為阿佛加德羅 (Avogadro) 數，今以  $N$  表之。苟非有解離或會合，則不獨凡氣體對此數有共通相等之值，即於液體或於固體 (只須其無解離或會合)，其一克分子亦有同一之  $N$ 。依種種之實驗，將  $N$  測定，現今認為  $6.06 \cdot 10^{23}$ 。苟視離子亦為一種之分子，則各離子皆各有其相當於分子量之數，因之，有其離子之克分子量即克離子量 (將構成其離子之各原子之原子量之總和，以克單位表之之數)；此一克離子中之離子數亦即為  $N$ 。

今假如電子一個之電量為  $-e$ ，則  $N$  個電子之電量為  $-eN$ ，此  $eN$

之電量稱為 1 法拉 (farad), 本書以  $F$  表之。 $n$  價離子一粒之電荷為  $n\epsilon$  或  $-n\epsilon$ , 其一克離子之電荷為  $nF$  或  $-nF$ 。銀離子 ( $\text{Ag}^+$ ) 為一價, 故其一克離子即 107.880 g. 有 1 faraday 之電量。然依現今國際規定, 則依規定之條件, 由硝酸銀水溶液每秒鐘析出銀 0.00111800 g. 之電流 (大小不變者) 謂之為 1 安培 (ampere)。故相當於 1 克離子之銀之電量即  $1F$  之電量如次。

$$\begin{aligned} 107.880 \div 0.00111800 \text{ coulombs} &= 96494 \text{ coulombs} \\ &= 26.804 \text{ 安培小時} \end{aligned}$$

註: 1 coulomb = 1 安培秒

此值與 96500 相較約有 100,000 分之 6.7 之誤差, 故有採用 96500 而為  $1F$  者。

$n$  價離子之 1 克離子有  $n \times 96494$  coulombs 之電荷, 故依電解而中和此離子之電荷時, 須有與此等額之反對符號之電量, 無論其為何種離子, 苟其離子價相同, 則中和其電荷只需相等之電量。

Michael Faraday 氏研究電化學時, 曾探求電解生成物之量與電解時所用電量之關係。彼發見兩定律如次。

1. 同種類電解生成物之量, 與電解所用之電量, 成正比例。
2. 用同一電量電解數種不同物質時, 其各種電解生成物之量之比, 等於其化學當量之比。

此定律為電化學之根本定律, 其能發見基礎電子之存在者, 實基於此。現今物質構成之概念, 亦由此而生。據今日既成之概念而言, 則此定律實屬當然。

依第一定律所言，爲當電解之際， $n$  價之 A 離子放電時，因 A 之各粒子皆有  $n\varepsilon$  (或  $-n\varepsilon$ ) 之電荷，故放電之 A 之量，比例於通過之電流之電量。依 A 之放電而生成之電解生成物爲 B，則 B 與 A 之關係爲化學當量之比。故 B 亦比例於電解所用之電量。依第二定律所言，則爲依同一電量放電之 A, B, C, D……等數種離子，其電荷全額皆相等，由此等離子放電而生成之電解生成物 A', B', C', D'……等皆各與 A, B, C, D……等成化學當量之比，故 A', B', C', D'……等亦互相成爲化學當量之比。

Faraday 氏之定律，對於電解，不論何時，皆能適用，而與溶液之濃度無關。且普通對於溫度，壓力，電極之大小等，亦皆無關係。熔融鹽之時，亦可適用。電解反應，非屬單一，而爲兩個以上之反應同時發生時，則依其參與各反應之電流各自適用此兩定律。

吾人須注意者，爲 Faraday 氏定律乃就其電量而言，而與電能無關是也。電能由電量  $\times$  電壓或 coulomb  $\times$  volt 而成。因之，雖依相等電量生成之物，若其所需電壓不同時，則其所需電能自異。

### 第三節 導電度 (導電係數) 及輸出率

以下所論，對於一般之電解質溶液，雖多適合，然其目標大抵皆水溶液。

1. 比導電度 (導電係數) 用導電體製成每邊 1 cm. 之正立方體。此正立方體相對面間之電阻稱爲其電阻係數。其逆數稱之爲其比導電度。關於溶液，亦可用與此相同之定義。比導電度之單位爲  $(1/\text{ohm})/\text{cm}.$

今有長方形容器，其長方之方向與斷面成爲直角，若以比導電度  $\kappa$  之溶液充滿之，則其長方兩端間之電阻及導電度（即導電係數）如次式所示。

$$\text{電阻} = \frac{1}{\kappa} \frac{l}{q}; \quad \text{導電係數} = \kappa \frac{q}{l}$$

若容器之形狀複雜，則非如是簡單。然其盛滿比導電度  $\kappa_1$  之溶液時與，盛滿比導電度  $\kappa_2$  之溶液時之導電度之比則爲  $\kappa_1/\kappa_2$ 。

水溶液之比導電度較金屬或熔融鹽之比導電度甚小。於常溫時，銀之  $\kappa$  爲  $6.1 \cdot 10^5$ ，銅爲  $5.8 \cdot 10^5$ ，其他金屬雖較此爲小，然其數皆在  $10^6$  之位。至於水溶液，則於常溫，其最大者爲 5M.HCl 及 4M.H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 而其  $\kappa$  亦不過爲 0.7 ~ 0.8。其小者爲純水，其  $\kappa$  之數乃在  $10^{-8}$  位。

將電解質濃度逐漸增加時，則當濃度小時，其比導電度約略比例於濃度而增加。然濃度漸大時，則其比導電度不能隨其濃度之比率而增加。電解質之溶解度大而能成爲濃厚溶液時，則於某一濃度時有最大之比導電度，超過此濃度，則其比導電度反爲減少。HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KOH, NaOH, LiCl 等之水溶液，皆有其最大之值。

溫度上昇，則比導電度增加。對於鹽類之水溶液，一般溫度上昇 1°C，其  $\kappa$  即增加常溫時之 2% 強。強酸強鹼等，其比導電度大者，其溫度係數較小，尚不及 2%。

**2. 分子導電度及當量導電度** 比導電度對於實際之電解，雖極重要。然欲觀察溶液中之離子狀態，則不甚適於用。蓋此時所需者，乃爲分子導電度（以下以  $\mu$  表之）及當量導電度（以下以  $\Lambda$  表之）是也。含

溶質 1 克分子之溶液，用 c.c. 表其容積，作為  $V_m$ ，則  $\kappa \times V_m$  稱之為其溶液之  $\mu$ 。同樣，含溶質 1 克當量之溶液，其容積為  $V_{eq}$ -c.c.，則  $\kappa \times V_{eq}$  稱之為其溶液之  $\Lambda$ 。一個電解質分子為  $n$  當量，則  $V_m = n V_{eq}$ ，因之  $\mu = n\Lambda$ 。

今假如有大金屬板二枚，其距離為 1 cm.，將含電解質 1 克分子之溶液盛於其間，則浸於此溶液中之二枚金屬板之面積各為  $V_m$  cm.<sup>2</sup>，而其間之導電度即為  $\kappa V_m = \mu$ 。同樣， $\Lambda$  亦可視為含電解質 1 克當量之溶液盛於此器時之導電度。如上所述， $\mu$  及  $\Lambda$  乃為明示 1 克分子或 1 克當量之導電度之數，由此可推知其離子之狀態。

濃度減少，稀釋度  $V$  增加時， $\mu$  及  $\Lambda$  皆增加。然其增加之比率漸次減少。終至  $V$  雖增加而  $\mu$  (或  $\Lambda$ ) 幾不復變化，而止於一定之值。此值今以  $\infty\mu$  或  $\infty\Lambda$  表之。 $\infty\mu$  及  $\infty\Lambda$  縱令不能依實驗直接得之，而有推定之之方法。此處所論之電解質，乃假定其為不隨稀釋而生化學變化者。KCN 或  $\text{Na}_2\text{S}$  等成為稀薄水溶液時，自行加水分解之變化，而成  $\text{KOH} + \text{HCN}$  或  $\text{NaOH} + \text{NaHS}$ 。此處所論，則限於無如斯變化者。是故， $\infty\mu$  乃為其電解質之 1 克分子悉行電離，其各個離子於廣闊水中幾不受其他離子之影響，惟循電場所支配之方向而運動時之導電度。例如就醋酸之  $\infty\mu$  而言，則為既全無不電離之  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  之分子存於其間，其 1 克分子悉電離而為  $\text{H}^+$  及  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ ，此  $\text{H}^+$  之粒子及  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  之粒子各皆不受他離子之妨礙， $\text{H}^+$  向陰極而進行， $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  則向陽極而進行時之分子導電度是也。

茲舉  $\infty\Lambda$  之例如次 (於 18°C.)。

KCl	130.1	NaCl	109.0	LiCl	98.9
KNO <sub>3</sub>	126.5	NaNO <sub>3</sub>	105.3	LiNO <sub>3</sub>	95.2
KIO <sub>3</sub>	98.5	NaIO <sub>3</sub>	77.4	LiIO <sub>3</sub>	67.4

關於  $\mu$  及  $\Lambda$  之隨稀釋度之增加而漸大，至達  $\infty\mu$  或  $\infty\Lambda$  之經過，將於第四節述之。茲先就  $\infty\mu$  及  $\infty\Lambda$  之值述之。如上所述， $\infty\mu$  為其構成離子各不受其他離子之妨礙而運動時之值，故應等於其各構成離子之分子導電度之和。離子之當量導電度以  $l$  (其尾後附以各離子之名) 表之，則應如次例。

$$\infty\mu_{\text{KCl}} = \infty\Lambda_{\text{KCl}} = l_{\text{K}^{++}} + l_{\text{Cl}^{-}}$$

$$\infty\mu_{\text{BaCl}_2} = 2\infty\Lambda_{\frac{1}{2}\text{BaCl}_2} = 2(l_{\frac{1}{2}\text{Ba}^{++}} + l_{\text{Cl}^{-}})$$

若此理論果為正確，則 KNO<sub>3</sub> 與 KIO<sub>3</sub> 兩者之  $\infty\Lambda$  之差，或 NaNO<sub>3</sub> 與 NaIO<sub>3</sub> 兩者之  $\infty\Lambda$  之差，或 LiNO<sub>3</sub> 與 LiIO<sub>3</sub> 兩者之  $\infty\Lambda$  之差，皆為  $l_{\text{NO}_3^{-}}$  與  $l_{\text{IO}_3^{-}}$  之差，而應互為相等。照前記之數，則其結果如次，可稱相等。(於 18°C.)

KNO <sub>3</sub> —KIO <sub>3</sub>	28.0
NaNO <sub>3</sub> —NaIO <sub>3</sub>	27.9
LiNO <sub>3</sub> —LiIO <sub>3</sub>	27.8
平 均	27.9

此雖僅其一例，其他例亦然。故能確知鹽，酸或鹽基於無限稀薄時之分子或當量導電度等於其各構成離子之導電度之和。

**3. 輸出率** 金屬之導電作用全由電子司之。溶液之導電作用則由

較電子為大之離子司之。當輸出 1 amp 之電流時，其中之一部依陽離子運往陰極，其他一部則依陰離子運往陽極。如是，各離子各依其性質而負擔電流之輸出。其中某一種離子所負擔之運輸率，稱之為其輸出率。例如於 0.1 N KCl 水溶液中  $K^+$  之輸出率為 0.506，是即全體電流中之 50.6% 為  $K^+$  運往陰極也。

表示輸出率以  $n$  為之，而附離子符號於其後以表明之。例如  $n_{Cl^-}$ ， $n_{K^+}$  等是也。合計液中之各種離子之輸出率，則成為 1。例如於 KCl 溶液，則  $n_{K^+} + n_{Cl^-} = 1$ 。

測定輸出率之法甚多。茲擇其最簡單且能助說明導電作用者述之。陰陽兩電極皆以銀為之，其兩極間盛硝酸銀之水溶液，其水溶液假作分為三室。用 1 F 之電量電解之。則各室之變化如次。

		溶 液 中				
		陰極	陰極室	中央室	陽極室	陽極
依電解之	$Ag^+$	1 ←	1			1 ← -1
依輸出率之	$Ag^+$		$+n_{Ag^+}$ ←	$-n_{Ag^+}$ ←	$-n_{Ag^+}$ ←	
依輸出率之	$NO_3^-$		$-n_{NO_3^-}$ →	$n_{NO_3^-}$ →	$n_{NO_3^-}$ →	$+n_{NO_3^-}$
總計	$Ag^+$ $NO_3^-$ } 皆為		$-n_{NO_3^-}$	無變化	$+n_{NO_3^-}$	

但矢形符號為表明由一室移動於他室，其數字則為克離子之數。又  $n_{Ag^+} + n_{NO_3^-} = 1$ 。

即對於 1 F 之電量， $n_{NO_3^-}$  克分子之  $AgNO_3$  由陰極室移至陽極室。故苟取實驗前後各室之溶液分析之，則由其結果可計算而得  $n_{Ag^+}$ 。此外，尚有數種測定輸出率之方法，茲從略。特舉測定輸出率所得結果



之例如次。

陰離子之輸出率(18°C.)

濃度 $N$	0.005	0.01	0.1	1
KCl	0.504	0.504	0.506	0.515
NaCl	0.603	0.604	0.607	0.637
AgNO <sub>3</sub>	0.526	0.526	0.526	0.500
HCl	0.168	0.167	0.164	0.155
BaCl <sub>2</sub>	0.554	0.554	0.580	0.64
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.505	0.506	(0.2N0.515)	
MgSO <sub>4</sub>	0.612	0.615	0.64	
CuSO <sub>4</sub>		(0.02N0.625)	0.627	(0.5N0.67)

鹽類之輸出率，其陰離子與陽離子之間，無大差異。陰離子之輸出率多在 0.5~0.7 之間。然於酸類，則  $n_{H^+}$  甚大，而於鹼類則  $n_{OH^-}$  甚大。惟不論其為何者，其輸出率雖不致因濃度而大變，然亦生多少變化，溶液愈稀薄時，其輸出率有愈趨近 0.5 之傾向者甚多。

電解之際，電解液之濃度，因輸出率而生變化。如前例之  $-Ag/AgNO_3/Ag^+$ ，於陽極則金屬溶解，於陰極則析出其同種金屬之時，對於 1  $F$  之電量，有  $n_-$  (陰離子之輸率) 克分子之濃度增加於陽極室而減少於陰極室。用白金所製陰極及陽極而電解  $K_2SO_4$  水溶液時，更形複雜。此時依 2  $F$  之電量，於陽極發生 2 克當量 (即  $1/2$  克分子) 之氧，於陰極發生 2 克當量即 1 克分子之氫。其電解液則於陽極室生成 2 克當量之  $H_2SO_4$ ，於陰極室生成 2 克當量之  $KOH$ ，而其全體則消失 1 克分子之  $K_2SO_4$ 。其內容即為依輸出率之關係，於陽極室消失  $n_{K^+}$ ，於

陰極室消失  $n_1 \text{SO}_4^-$  是也。

然則，輸出率之大小，以何而定？其最簡單之解決方法，即為按各種離子輸送電量能力之比例，而分配其輸送負擔是也。例如第一種離子之當量導電度為  $l_1$ ，其濃度為  $m_1 N$ ，則此種離子之輸送電量能力比例於  $l_1 m_1$ 。更將第二第三種離子之輸送電量能力一併總計（總計  $\Sigma m_i l_i$ ），而依其各有能力按配分比例負擔輸送，則第一種離子之輸出率  $n_1$  為

$$n_1 = \frac{m_1 l_1}{\Sigma m_i l_i}$$

今取最簡之例 KCl 之水溶液觀之，則為

$$n_{\text{K}^+} = \frac{l_{\text{K}^+}}{l_{\text{K}^+} + l_{\text{Cl}^-}}$$

$$n_{\text{Cl}^-} = \frac{l_{\text{Cl}^-}}{l_{\text{K}^+} + l_{\text{Cl}^-}}$$

綜合前述之  $\infty \Lambda_{\text{KCl}}$ ，可得  $l_{\text{K}^+}$  及  $l_{\text{Cl}^-}$  之值。觀之次例可以明白。

$$\infty \Lambda_{\text{KCl}} = 130.1, \quad \text{故 } l_{\text{K}^+} + l_{\text{Cl}^-} = 130.1$$

$$n_{\text{Cl}^-} = 0.504, \quad \text{故 } \frac{n_{\text{Cl}^-}}{n_{\text{K}^+}} = \frac{l_{\text{Cl}^-}}{l_{\text{K}^+}} = 1.0161$$

將此種關於  $l_{\text{K}^+}$ ,  $l_{\text{Cl}^-}$  之聯立方程式解之，則得

$$l_{\text{K}^+} = 64.53,$$

$$l_{\text{Cl}^-} = 67.57$$

如是，依  $\infty \Lambda$  及  $n$  之值，可知離子之當量導電度或分子導電度之值。

茲示最普通離子之  $l$  及其溫度係數如次（大部依照 I. C. T.，於  $18^\circ\text{C}$ 。）。

離子	$l_{18^\circ}$	$\frac{1}{l_{18^\circ}} \left( \frac{dl}{dt} \right)_{18^\circ}$	離子	$l_{18^\circ}$	$\frac{1}{l_{18^\circ}} \left( \frac{dl}{dt} \right)_{18^\circ}$
H <sup>+</sup>	315.2	0.01573	OH <sup>-</sup>	173.8	0.018
K <sup>+</sup>	64.20	0.0217	Cl <sup>-</sup>	65.24	0.0216
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	64.3	0.0222	Br <sup>-</sup>	67.31	0.0215
N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup>	28.1	—	I <sup>-</sup>	66.25	0.013
Na <sup>+</sup>	43.16	0.0244	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	61.62	0.0205
Ag <sup>+</sup>	53.8	0.0229	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	54.87	0.0215
$\frac{1}{2}$ Mg <sup>++</sup>	45	0.0256	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	35	0.0238
$\frac{1}{2}$ Ca <sup>++</sup>	51	0.0247	$\frac{1}{2}$ SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	68.1	0.0227
$\frac{1}{2}$ Zn <sup>++</sup>	46	—	$\frac{1}{2}$ C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>=</sup>	61	0.0231
$\frac{1}{2}$ Cu <sup>++</sup>	47	—	$\frac{1}{2}$ CrO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	72	—

溫度係數大抵稍大於 2%，惟  $l$  巨大之 H<sup>+</sup> 及 OH<sup>-</sup> 之溫度係數則小於 2%。

**4. 離子之易動度及斯托克 (Stokes) 氏定律** 上述所得  $l$  之數，雖以當量導電度之單位表之，而其數值實表明各離子之易動與否。故稱之為離子之易動度 (或游子易動度) (mobility, Beweglichkeit)。今擬以類似普通速度 (cm./秒) 之單位表之。以 96,494 amp 秒除  $l$ ，其所得之商，即為其離子於 1 v/cm. 之單位強度電場中之速度。即

$$\frac{l}{96,494} = 1.0364 \times 10^{-5} \times l \text{ cm./秒/v/cm.}$$

此易動度乃為單位電場之力作用於離子之電荷時，離子依此力而於黏性液體之水中運動之速力是也。剛體之球 (其半徑  $r$ ) 受力  $K$  之作用，於黏度  $\eta$  之液中運動時，其所得之常定的速度  $V$ ，依 Stokes 氏之定律，可以次式表之 ( $\pi$  為圓周率)。

$$V = \frac{K}{6\pi\eta r}$$

離子雖為極微細之物體，然亦可適用 Stokes 氏之定律，而可望其有下

式之關係。

$$l = \text{const.} \frac{z}{\eta r^2}$$

式中  $z$  為離子價，電場作用於離子之力比例於  $z$ 。

$r$  為離子之有效半徑。

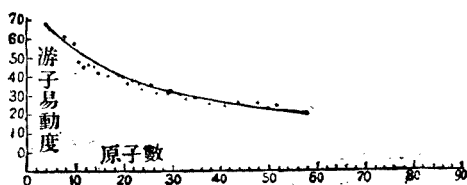
$\eta$  為溶液之黏度。

事實上先觀其  $\eta$  之影響，則關於某種一定之離子 ( $z$  及  $r$  皆一定) 其溶媒亦一定之時，若變更其溫度，則  $l$  之變化與溶媒之流動度 ( $1/\eta$ ) 幾成正比例。又若觀其各種溶媒中之某一定離子之  $l$ ，則能維持  $l \times \eta = \text{const.}$  之關係 (Walden 氏定律) 者居多。

其次，比較水溶液中之有機離子之  $l$  而觀其  $r$  之影響，則構造相似之異性體之  $l$  殆皆相等。其構造不同，而有效半徑相差頗遠之異性體之  $l$  則頗不同。至於同族離子，則原子數愈多者，其  $l$  愈小。其例如次。

1.	$\text{HCO}_2^-$	54	5.	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2^-$	31
2.	$\text{CH}_3\text{CO}_2^-$	40.8	6.	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2^-$	29
3.	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2^-$	36	7.	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CO}_2^-$	28
4.	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2^-$	33	8.	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CO}_2^-$	27

今更將之推廣，依統計的方法而觀察各種同價有機陽離子或陰離子，則可見構成其離子之原子數與  $l$  間之關係



第 1 圖

如圖所示。其原子數增加，則陰離子及陽離子皆漸次趨近於  $l=20(25^{\circ}\text{C}.)$ 。其原子數極少者之例如次。

陰 離 子	原 子 數	$l(25^{\circ}\text{C}.)$	觀 察 者
氰 酸 $\text{CNO}^-$	3	64.2	Lorenz
蟻 酸 $\text{HCO}_2^-$	4	54.8	Bredig
氰胺酸 $\text{HCN}_2^-$	4	54.4	龜 山

原子數更少之  $\text{CN}^-$  之  $l$  於  $18^{\circ}\text{C}.$  約為 64。如是，可知離子之大小，對於  $l$  有重大之關係。

然關於無機離子，則其易動度每與由其離子之大小而預期者，成為反對。例如易動度之順序為  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$  及  $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^-$ ，然由大小而預期者，則似乎與此相反。依各方之研究，則認為水溶液中此等離子與水混和，其實對其運動之有效半徑之順序，仍可見其如易動度所示者。

其次，再觀離子價之影響。今取大小幾同而離子價不同之離子比較而觀之，則可見其  $l$  大抵比例於  $z$ ，如次式所示。

離 子	$\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	$\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$	$\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$
$l_{18^{\circ}}$	41.6	59.7	81.4
$l$ 之比較值	2.00	2.87	3.91

是故，Stokes 氏之定律對於離子之易動度，大概適合。

#### 第四節 電離度及離子活動量

1. 弱電解質之電離度，強電解質之異常 弱電解質之電離度甚小，前既述之。惟電離度隨溶液稀釋度之增加而增加，且  $\Lambda$  亦隨之而增。卒至稀釋度達無限大時，電解質全部電離，其當量導電度成爲  $\infty\Lambda$ 。稀釋度  $V$  (以含電解質 1 克當量之溶液之容積  $V$  量之) 時之  $r\Lambda$  較  $\infty\Lambda$  爲小者，乃因其電解質未達全部電離故也。其電離度  $\alpha$  如次。

$$\alpha = \frac{r\Lambda}{\infty\Lambda}; \quad \text{精密言之則爲 } \alpha = \frac{r\Lambda}{\infty\Lambda} \cdot \frac{\eta}{\eta_0}$$

但  $\eta_0$  爲水之黏度， $\eta$  爲溶液之黏度。

觀之依他種方法 (沸點上昇，冰點降下，蒸氣張力減少，滲透壓等) 而測得之  $\alpha$  之值與此式之  $\alpha$  之值極爲一致，且此式之  $\alpha$  之值與稀釋定律亦極符合，即可知此理論毫無錯誤。

稀釋定律乃由質量作用定律引出稀釋度  $V$  與電離度  $\alpha$  之關係者也。今舉醋酸電離 ( $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} = \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{H}^+$ ) 之例而說明之。於一定溫度，其關係如次。

$$\frac{m_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} \times m_{\text{H}^+}}{m_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}}} = K$$

$K$  爲電離恆數， $m$  爲濃度。

$\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  及  $\text{H}^+$ ，其濃度皆爲  $\alpha/V$ ，不電離之  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  之濃度則爲  $(1-\alpha)/V$ ，故上式關係成爲

$$\frac{\alpha^2}{V(1-\alpha)} = K$$

於實際上，多數弱電解質，如有機酸類等水溶液之  $\alpha$ ，其由導電度而算出者，與此式關係極爲一致，故此式之  $\alpha$  認爲正確。

雖然，至若強酸，強鹽基及一般鹽類之水溶液，則與此大異。由導電度算出  $\alpha$  之值，與由其他方法所測得  $\alpha$  之值，雖頗為一致，然若以之代入稀釋定律，則其  $K$  不能得一定之值。即此理論或有錯誤之處是也。此不能符合之點，曾於長期間稱為「強電解質電離之異常」而苦惱多數學者。據近年之研究，乃知強電解質於其溶液中幾完全電離，而其電離度  $\alpha$  之不見為 1 者，皆因離子間之作用有以致之。吾人當此，須先稍為研究質量作用定律之基礎。

2. 分子遊離能及活動量 凡一系在平衡狀態，苟就熱力學上而言，即為其系之遊離能(用  $F$  表之)極小是也。任其自然之時，遊離能常欲減低。若無減低之途，即  $F$  為極小之時，則於其系不起何種自然變化，即所謂在平衡狀態是也。若欲其  $F$  為極小，則凡對於各種假想之小變化，皆須為  $\Delta F = 0$  ( $-\Delta F$  為減低遊離能)。例如就水溶液中醋酸之電離而言，則於電離平衡狀態時，對於  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{H}^+$  之變化，或其逆變化，其  $\Delta F$  必須為零。

今假如溶液全體之遊離能為  $F$ ，則構成其溶液之諸成分各為 1 克分子時之所謂分子遊離能者(以  $\bar{F}$  表之)，吾人可想像得之。若其溶液為由溶媒  $n_0$  克分子，溶質中第一種者  $n_1$  克分子，第二種者  $n_2$  克分子……等而成，則溶媒之分子遊離能  $\bar{F}_0$  為  $\frac{\partial F}{\partial n_0}$ ，同樣  $\bar{F}_1 = \frac{\partial F}{\partial n_1}$ ，  
 $\bar{F}_2 = \frac{\partial F}{\partial n_2}$  ……………，

故 
$$F = n_0 \bar{F}_0 + n_1 \bar{F}_1 + n_2 \bar{F}_2 + \dots$$

醋酸水溶液，亦可同樣考之。今有多量之醋酸溶液，其中之 1 克分

子，起電離作用  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{H}^+$ ，則溶液全體之  $F$  之減低為  $\bar{F}_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}} - \bar{F}_{\text{H}^+} - \bar{F}_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-}$ 。若其反對變化  $\text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  發生之時，則  $-\Delta F = \bar{F}_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} + \bar{F}_{\text{H}^+} - \bar{F}_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}}$ 。然若  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{H}^+$  之平衡成立，則上述之  $-\Delta F$  必須為零。故

$$\bar{F}_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}} = \bar{F}_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} + \bar{F}_{\text{H}^+} \dots \dots \dots (1)$$

之關係，因之成立。此雖以醋酸為例，然其他各例亦可依此類推；此種關係為電離平衡之基礎的條件。

其次，試觀溶質（作為第一種溶質）之  $\bar{F}_1$  與其濃度  $m_1$  之關係。若此第一種溶質本身未曾帶電，或其溶質雖既帶電而其濃度稀薄至其帶電粒子之間，幾互不生影響時，則  $\bar{F}_1$  與  $m_1$  之關係可以次式表之。

$$\bar{F}_1 = \bar{F}_1^0 + RT \ln m_1 \dots \dots \dots (2)$$

即  $\bar{F}_1$  可分為二項。其一為只關於溫度之常數  $\bar{F}_1^0$ ，其一則為  $RT \ln m_1$  之項，由濃度之變化而生之  $\bar{F}_1$  之變化全歸於此。

將此式代入醋酸電離平衡條件之（1）式，則

$$RT \ln \frac{m_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} \cdot m_{\text{H}^+}}{m_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}}} = \bar{F}^0_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}} - \bar{F}^0_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} - \bar{F}^0_{\text{H}^+}$$

然此式之右邊當  $T$  為一定時為一常數，故其關係如次。

$$\frac{m_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} \cdot m_{\text{H}^+}}{m_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}}} = K \dots \dots \dots (3)$$

此即質量作用之定律。其根本在（1）之關係。因其各有（2）之關係乃得達（3）之關係。故縱有根本（1）之關係（是為平衡狀態，無論何時皆得成立），苟（2）之關係不能成立，則（3）之關係不能到達。事實



上，苟嚴密言之，則雖為弱電解質，亦難保持(2)之關係，強電解質更無論矣。例如Cl<sup>-</sup>濃度雖定為m<sub>Cl<sup>-</sup></sub>，然 $\bar{F}_{Cl^-}$ 不能謂為一定。 $\bar{F}_{Cl^-}$ 依其溶液中所存在之他離子(例如NO<sub>3</sub><sup>-</sup>，SO<sub>4</sub><sup>=</sup>或K<sup>+</sup>)濃度之差異而不同。是故， $\bar{F}_{Cl^-}$ 不能如(2)式所示僅依因溫度而定之恆數 $\bar{F}^0_{Cl^-}$ 及RTln m<sub>Cl<sup>-</sup></sub>之兩項而定。無論如何，必須更有一變數以匡正之。即負其變化之責者，為係數γ(活動量係數)。由其乘m所得之γm(活動量)，可得與(2)式相當而較之更為精密之式。

$$\bar{F}_1 = \bar{F}_1^0 + RT \ln \alpha_1 \dots\dots\dots(4)$$

但

$$\alpha_1 = \gamma_1 m_1 \dots\dots\dots(5)$$

α 為活動量， γ 為活動量係數。

據近年之研究，則強電解質殆為完全電離。例如於0.1 M KCl之水溶液中，Cl<sup>-</sup>及K<sup>+</sup>濃度各為0.1M，其不電離之KCl分子，殆無存在。故於此等溶液中，鹽類(普通強電解質)之 $\bar{F}$ 可視為其各構成離子之 $\bar{F}$ 之總和。例如

$$\left. \begin{aligned} \bar{F}_{KCl} &= \bar{F}_{K^+} + \bar{F}_{Cl^-} \\ \bar{F}_{H_2SO_4} &= 2\bar{F}_{H^+} + \bar{F}_{SO_4^{=}} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(6)$$

此各離子原有(4)之關係，故

$$\bar{F}_{KCl} = \bar{F}^0_{KCl} + RT \ln \alpha_{K^+} \alpha_{Cl^-};$$

$$\text{但 } \bar{F}^0_{KCl} = \bar{F}^0_{K^+} + \bar{F}^0_{Cl^-}$$

$$\bar{F}_{H_2SO_4} = \bar{F}^0_{H_2SO_4} + RT \ln \alpha_{H^+}^2 \alpha_{SO_4^{=}};$$

$$\text{但 } \bar{F}^0_{H_2SO_4} = 2\bar{F}^0_{H^+} + \bar{F}^0_{SO_4^{=}}$$

故吾人可知

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{KCl} &= \alpha_{K^+} \times \alpha_{Cl^-} \\ \alpha_{H_2SO_4} &= \alpha_{H^+}^2 \times \alpha_{SO_4^{2-}} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (7)$$

即強電解質之活動量，乃依其構成離子之活動量之積而表之是也。

$K^+$  與  $Cl^-$  或  $2H^+$  與  $SO_4^{2-}$ ，雖其濃度不同，然其(6)，(7)兩式之關係仍得見之者，乃屬當然之事。例如 0.1M  $KCl$  及 0.2M  $BaCl_2$  之混合溶液中， $KCl$  之活動量 ( $\alpha_{KCl}$ ) 爲何？此爲 0.1M 之  $K^+$  之活動量 (即  $\gamma_{H^+} \times 0.1$ ) 與  $(0.1 + 2 \times 0.2)M$  之  $Cl^-$  之活動量 (即  $\gamma_{Cl^-} \times 0.5$ ) 之積，即  $0.05 \times \gamma_{H^+} \times \gamma_{Cl^-}$  是也。如斯見解，不獨於理當然，即觀察關於混合溶液中所含強電解質之諸種現象 (溶解度乘積定律，分配率，起電現象，Donnan 膜平衡等)，亦可見此等見解與實際情況極爲一致。

由是觀之，則從來認爲強電解質不適於稀釋定律之異常問題，可解決之如次。即強電解質完全電離。故欲其適於稀釋定律，本已錯誤。因之， $r_A / \infty \Delta$  不能表電離度。離子之導電度往往有因他種原因 (離子間之相互作用) 發生變化，視之恰如離子之數發生變化者。又於滲透壓，汽壓之減少，沸騰點之上升，冰點降低等熱力學的現象，常見離子之數若有變化者，是皆因離子活動量係數發生變化故也。

然則，離子之活動量係數因何而定？其說如次。

**3. 溶液之濃度與離子活動量係數之關係** 測定強電解質水溶液之活動量之方法甚多。溶解度，冰點降低，分配率等之測定，皆爲一法。其最精確者，爲製成電池而測定其起電力是也。關於此等測定方法，雖其概略，此處亦無暇述之。今只將可窺其概念者，舉一二例觀之。

例如就各種鹽類溶液中測定氯化銀之溶解度。此溶液中  $\text{AgCl}$  必然飽和，故有  $\alpha_{\text{Ag}^+} \times \alpha_{\text{Cl}^-} = L$  ( $L$  為恆數) 之關係。將 (5) 式代入之，則成  $\gamma_{\text{Ag}^+} \gamma_{\text{Cl}^-} = L / (m_{\text{Ag}^+} + m_{\text{Cl}^-})$ 。由各種溶液中之溶解度能知  $m_{\text{Ag}^+}$  及  $m_{\text{Cl}^-}$ ，故各種溶液中之  $\gamma_{\text{Ag}^+} \gamma_{\text{Cl}^-}$  即  $\text{AgCl}$  之活動量係數可得知之。

其次舉電池之例觀之。 $+\text{Ag}/\text{AgNO}_3(m_1)//\text{AgNO}_3(m_2)/\text{Ag}-$  電池之起電力  $E$  於  $25^\circ\text{C}$ . 時如次式所示。

$$\text{const.} + 0.059 \log \frac{\gamma_{\text{Ag}^+1}}{\gamma_{\text{Ag}^+2}} \cdot \frac{m_{\text{Ag}^+1}}{m_{\text{Ag}^+2}}$$

使  $m_2$  不變，而將  $m_1$  任意變更，或則  $m_1, m_2$  皆使之一定，而添加其他電解質或非電解質於其液中而測定其  $E$ ，則可知種種溶液中之  $\text{Ag}^+$  之  $\gamma_{\text{Ag}^+}$ 。

如是，可依實驗而測知各種水溶液中各種離子之  $\gamma$ 。於是求其共通之定律。由其結果，遂知溶液之影響於  $\gamma$  最甚者，為溶液之離子強度 (ionic strength, 用  $\mu$  表之)。

離子強度者，乃依次法計算而得之數也。若溶液中第一種離子 (例如  $\text{Ba}^{++}$ ) 之濃度作為  $m_1$  (例如  $0.2\text{M Ba}^{++}$ )，其離子之離子價作為  $z_1$ ，則求其  $m_1 z_1^2$  (此  $\text{Ba}^{++}$  之例為  $0.2 \times 2^2$ ) 之數，其次，對此溶液中之其他各種離子，皆依樣行之，於是求其總和，以 2 除之 (陰陽平均之意)。即

$$\mu = \frac{1}{2} (m_1 z_1^2 + m_2 z_2^2 + \dots) = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$$

例如  $0.1\text{M KCl} + 0.2\text{M BaCl}_2$  之混合溶液之  $\mu$  為  $0.7\text{M}$ ，其計算法如次。

K <sup>+</sup> 之 $mz^2$ 爲	$0.1 \times 1^2$	= 0.1M.
Ba <sup>++</sup> ,,	$0.2 \times 2^2$	= 0.8
Cl <sup>-</sup> ,,	$(0.1 + 0.2 \times 2) \times 1$	= 0.5
	$\therefore \mu = \frac{1}{2} \times 1.4 = 0.7$	1.4

是故，其分子濃度雖同，苟其鹽類之離子價多，則影響於  $\mu$  者甚著。即如次表所示，分子濃度雖同為  $m$ ，而  $K_4FeCy_6$  之  $\mu$  大於  $KCl$  者十倍是也。

鹽類種類	KCl	BaCl <sub>2</sub> K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CuSO <sub>4</sub>	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> K <sub>3</sub> FeCy <sub>6</sub>	K <sub>4</sub> FeCy <sub>6</sub>
$\mu$	$m$	$3m$	$4m$	$6m$	$10m$

G. N. Lewis 氏綜合諸種結果，提出定律如次。既定之鹽類（例如  $KCl$ ）之活動量係數  $\gamma_{KCl}$ ，依其溶液之離子強度  $\mu$  而一定。若其  $\mu$  相等，則  $\gamma_{KCl}$  常亦相等。不論其  $\mu$  為僅由其本身（ $KCl$ ）而賦與者，或則由他種鹽類（例如  $NaNO_3$ ）而貢獻者，苟其  $\mu$  相等，則  $\gamma_{KCl}$  亦皆相等，（注意：吾人不能謂苟  $\mu$  相等，則無論其中之何種鹽類之  $\gamma$  皆為相等，必須指定某一種鹽類（ $KCl$ ）之  $\gamma_{KCl}$  而言）是也。

Lewis 氏之離子強度定律，若嚴密言之，雖僅適用於溶液極為稀薄之時， $\mu$  漸增加則漸生差異，然欲知其大體，則此定律實屬便利。又 Lewis 氏認此定律不僅適用於鹽類，即關於各個離子亦皆適合云。

此定律之適合程度若何？茲由隔膜平衡之實驗舉實例觀之。

混合溶液					
$\mu$	$\mu$ 之內容		$\gamma_0$	$\gamma$	$\frac{\gamma}{\gamma_0}$
單位0.001M	依 $K_4FeCy_6$ 之部分 = $10m_1$	依 KCl 之部分 = $m_2$	依 Lewis 定 律計算者	依隔膜平 衡測定者	
245.35	240.25	5.1	0.736	0.970	1.326
244.7	236.5	8.2	0.736	0.798	1.085
287.5	243.5	43.7	0.723	0.716	0.991
283.45	240.25	43.2	0.722	0.723	1.002
329.55	240.75	88.8	0.711	0.707	0.994
344.1	252.00	92.1	0.709	0.684	0.965
463.8	237.5	226.3	0.686	0.688	1.003
464.25	243.25	221.0	0.686	0.694	1.011

上表之左邊為  $K_4FeCy_6$   $m_1$  mol 及 KCl  $m_2$  mol 之混合溶液之  $\mu$ 。  $\gamma_0$  (計算所得值) 為有此  $\mu$  之純 KCl 溶液中之  $\gamma_{KCl}$ 。若 Lewis 氏定律完全適合, 則實測所得之  $\gamma$  應與之一致。最後一行為  $\gamma/\gamma_0$  之比。由此而觀, 則  $\mu$  之依  $K_4FeCy_6$  而生之部分, 雖為依 KCl 而生者之數倍, 亦甚符合。且其呈顯著差異者, 其實或基因於測定多量  $K_4FeCy_6$  中之 KCl 時之分析上之困難, 亦未可知。

Lewis 氏整理諸種資料之結果, 於 1923 年發表次表 [最近之鹽類活動量係數測定值於 Landolt 表第 2 補遺 (1931 年) 111 頁以下記載甚多]。

溶液之離子強度, $\eta$	0.001	0.002	0.005	0.01	0.02	0.05	0.1
H <sup>+</sup>					0.90	0.88	0.84
OH <sup>-</sup>						0.85	0.81
Li <sup>+</sup>						0.85	0.81
Na <sup>+</sup>	0.98	0.97	0.95	0.92	0.89	0.84	0.80
K <sup>+</sup> , Rb <sup>+</sup> , Cs <sup>+</sup>							0.79
Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup>							
Ag <sup>+</sup>	0.97	0.96	0.93	0.90	0.85	0.80	0.77
Tl <sup>+</sup>						0.75	0.64
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>			0.94	0.91	0.87	0.77	0.68
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.95	0.93	0.89	0.85	0.79	0.70	0.61
$\phi$ Me <sup>++</sup>	0.78	0.74	0.66	0.60	0.53	0.43	0.34
SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	0.77	0.71	0.63	0.56	0.47	0.35	0.26
La <sup>+++</sup> , Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>=</sup>	0.73	0.66	0.55	0.47	0.37	0.28	0.21

$\phi$ Me<sup>++</sup> 為 Mg<sup>++</sup>, Ca<sup>++</sup>, Sr<sup>++</sup>, Ba<sup>++</sup>, Zn<sup>++</sup>, Cu<sup>++</sup>, Cd<sup>++</sup>; 但 Cd<sup>++</sup> 則其鹵素化合物 (halide) 須除外。

次觀同一溶液中其種種不同離子之  $\gamma$ 。此時與其離子之價極有關係。離子價愈大者, 其  $\gamma$  愈小。即於同一溶液中, Ba<sup>++</sup> 之  $\gamma$  較 K<sup>+</sup> 之  $\gamma$  為小, La<sup>+++</sup> 之  $\gamma$  較 Ba<sup>++</sup> 之  $\gamma$  更小是也。觀上表亦足明瞭。

Brönsted 氏主由溶解度之測定, 決定各種形式之鹽類及離子活動量係數, 綜合其結果而得次式。即存於離子強度為  $\mu$  之溶液中, 其離子價為  $z_i$  之  $i$  離子之活動量係數  $\gamma_i$  為

$$-\ln \gamma_i = \alpha z_i^2 \sqrt{\mu} - \beta_i \mu \dots\dots\dots (8)$$

式中之  $\alpha$  為同形離子共通之常數。  $\beta$  為表示各離子特有個性之常數。  $\mu$

微小時，其第二項可省略之。 $\gamma_i$  僅依  $z_i$  而定，不能表示離子之個性。然溶液濃厚時，其第二項發生影響，因之顯出其個性。Lewis 氏定律亦包括於此式之內。

4. **得拜休刻爾 (Debye-Hückel) 氏理論** 鑑於強電解質之水溶液中，其離子相互間之電荷，其影響甚顯著，欲依理論方法而計算其影響者，有 Sutherland (1907 年)，Hertz (1912 年)，Milner (1912 年以後數年間)，Ghosh (1918 ~ 1921 年) 等諸氏；惟其最稱完備者，為 Debye 及 Hückel 兩氏之共同研究。由是可依理論而引導得導電度之變化及 G. N. Lewis 及 Brönsted 等定律。其詳細之點，本書未能述之（參考龜山氏著電氣化學之理論及應用，又物理學及化學書中之電氣化學），茲僅述其梗概如次。

Debye 及 Hückel 兩氏首先考慮者，為溶液中之離子如何分布。各個離子雖不絕運動，變其位置，然考慮其各瞬間之離子配置，則陽離子之周圍陰離子較多，陰離子之周圍陽離子較多（結晶內之配置如斯）。由此觀念，引出溶液全體之遊離能  $F$ ，並就其某一分子（以  $i$  表之例如 KCl）微分之（即  $\frac{\partial F}{\partial m_i}$ ），而引出其分子遊離能  $\bar{F}_i$ 。於是單考慮離子間之相互作用而生之影響，依本節之（4）（5）兩式而計算其  $\gamma_i$ 。

若依此說，則有規定其溶液性質之“離子雲圍氣厚度” $\left(\frac{1}{\kappa}\right)$ 之長度存焉，其  $\kappa$  如次。

$$\kappa = \sqrt{\frac{4\pi e^2}{DkT} \sum n_i z_i^2} \dots \dots \dots (9)$$

$e$  為電子電量， $D$  為溶液之透電常數， $T$  為溫度（絕對溫度），

$k$  為相當於離子一粒之氣體常數  $= \frac{R}{N}$ ,  $z_i$  為  $i$  類離子之離子價,

$n_i$  為  $i$  類離子之濃度粒數/c.c.

$\Sigma$  為對於存在該溶液中之離子種類, 總加其  $n_i z_i$  之記號。

於 25°C. 時, 代入近似值於  $D$ , 則成

$$\kappa = 0.232 \cdot 10^8 \text{cm.} \cdot \sqrt{2\mu} \dots\dots\dots (10)^*$$

$\frac{1}{\kappa}$  大抵為  $10^{-8}$ cm. 單位之數, 於 18°C., 鹽類濃度為 0.001M 時, 如次表所示。

鹽類之離子價之形式	1-1	1-2	2-2	1-3	1-4
其形式之例	KCl	BaCl <sub>2</sub> K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CuSO <sub>4</sub>	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> K <sub>3</sub> FeCy <sub>6</sub>	K <sub>4</sub> FeCy <sub>6</sub>
$\frac{1}{\kappa}$ $10^{-8}$ 單位	93.6	55.9	48.4	39.5	30.4

$i$  類之離子之活動量係數  $\gamma_i$ , 依次式而得之。 $\alpha_i$  為此離子在溶液中之直徑。

$$-\ln \gamma_i = Az_i^2 \kappa \left( \frac{1}{1 + \alpha_i \kappa} \right) \dots\dots\dots (11)$$

但 
$$A = \frac{\epsilon^2}{2DkT}$$

此式與 Brönsted 氏所得之 (8) 式完全一致。 $A$  為各離子共通之數, 參觀 (10) 式, 即知此項正比例於  $z_i \sqrt{\mu}$ 。 $\alpha_i \kappa$  則表示此離子對  $\frac{1}{\kappa}$  之大小之比例。 $\alpha_i \kappa$  小時,  $\frac{1}{1 + \alpha_i \kappa}$  近似等於  $1 - \alpha_i \kappa$ 。故 (11) 式之第二項, 比例於  $\alpha_i \mu$ 。其離子之個性, 依  $\alpha_i$  而表現之。

於 25°C., 代入近似值於  $D$  時, 則得次式。



$$-\log \gamma_i = 0.354z_i^2 \sqrt{2\mu} \times B \dots \dots \dots (12)^*$$

$$B = \frac{1}{1 + \alpha_i \times 0.232 \cdot 10^8 \sqrt{2\mu}}$$

Debye-Hückel 兩氏曾算出離子間之作用，此作用為使導電度亦隨濃度之增加而變化， $\Delta$  漸次較  $\infty \Delta$  為小之原因。其後，Onsager 氏等將其計算修改使更精密。其根本觀念如次：一粒之離子，遵電場所支配之方向而運動時，有各種力作用其上，第一為電場之力。第二為溶媒反對此離子運動之摩擦力。此二種力，為向來所承認。然 Debye 氏等則認為此外更有兩種力作用於其間。如前所述，於各離子之周圍，帶反對電荷之離子較多。此等帶反對電荷之離子與中心之離子成反對之方向而運動。此時挾水而行，故發生效應，適如水之摩擦係數變大，是為第三種力。

第四種力乃因離子排列之遲延而生。如上所述，於中心離子之周圍，帶反對電荷之離子排列較多。除非將之置於電場，否則此種排列於中心離子之周圍成為對稱。若置於電場中，中心離子遵電場所支配之方向而運動時，則此排列必須隨其進行而變更。然此排列之變更，必須有若干時間〔弛緩 (relaxation) 之時間〕之猶豫。故此排列更換，因之遲延，其中心離子成為無論何時，皆於非對稱排列中而進行。即中心離子之前面有過剩之同種電荷之離子，阻礙其進行，其後面有異種電荷之離子牽引之是也。

上述之第三第四兩種之力正比例於  $\alpha$ ，因之，比例於  $\sqrt{\mu}$ 。又第三

種力比例於中心離子之離子價  $z_i$  及離子之直徑。第四種力比例於  $z_i^2$  及離子之速度。

如是,  $\infty \Lambda$  隨溶液之  $\mu$  之增加而減少。表面觀之, 恰如電離度之減少。

(註) \* Lewis 氏等用克分子/kg. 水以表濃度 (是為  $m_i$ ), 以  $\frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$  為離子強度  $\mu$ 。惟於歐洲方面, 則用克分子/l. 以表濃度 (是為  $C_i$ ),  $\sum C_i z_i^2$  稱為離子濃度 (ionale Konzentration), 多以  $\Gamma$  表之。 $\Gamma$  相當於  $2\mu$ 。濃度小時, 此兩者可視為相等, 然濃度大時則漸生差異。(10) 及 (12) 式等宜採用  $\Gamma$ , 惟此處乃以說明概念為主, 故便宜上採用  $2\mu$ 。

## 第二章 水溶液之電解

### 第一節 電極之電位

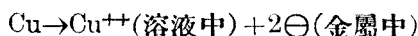
1. 電路開放時之電極電位 實用之水溶液電解時所用電極，多為金屬或石墨，然有時則氣體發生於電極，而其作用恰如氣體之電極者亦有之。茲先述金屬電極，然後乃及氣體之類。

浸金屬於其鹽類之水溶液中時，金屬與溶液之間發生電位差。依金屬之種類，溶液之種類及濃度等，其所生之電位差各不相同。例如置銅於硫酸銅水溶液中時，銅之電荷為正，溶液為負。反之，置鋅於硫酸鋅水溶液中時，鋅之電荷為負，溶液為正，乃屬普通。凡貴金屬，其電位高，凡賤金屬，其電位低。故高電位之電極稱之為高，低電位之電極稱之為低。

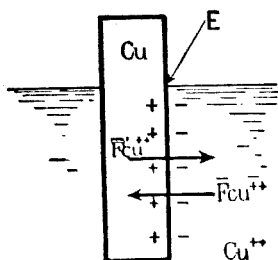
茲將電位差詳細述之。例如就銅置於硫酸銅水溶液中時之例言之。

此水溶液中之  $\text{Cu}^{++}$  之分子遊離能作為  $\bar{F}_{\text{Cu}^{++}}$ 。金屬之銅，可視為  $\text{Cu}^{++}$  及電子而成之物。金屬內之  $\text{Cu}^{++}$  之分子遊離能作為  $\bar{F}'_{\text{Cu}^{++}}$ 。溫度一定，且銅之構造為安定結晶時，此  $\bar{F}'_{\text{Cu}^{++}}$  亦有一定。如前所述，凡反應系之  $F$  皆有減低之傾向。故溶液中之  $\bar{F}_{\text{Cu}^{++}}$  與金屬中之  $\bar{F}'_{\text{Cu}^{++}}$ ，若不相等，則  $\text{Cu}^{++}$  將由其大者移入於其小者，反應系全體之  $F$  將行減低。若  $\bar{F}_{\text{Cu}^{++}} > \bar{F}'_{\text{Cu}^{++}}$ ，則  $\text{Cu}^{++}$  將由溶液移入金屬之中。因  $\text{Cu}^{++}$  之移動，金屬乃荷正電，其溶液則因  $\text{SO}_4^-$  過剩，而帶負電。若  $\bar{F}_{\text{Cu}^{++}} < \bar{F}'_{\text{Cu}^{++}}$ ，

則  $\text{Cu}^{++}$ ，將由金屬移入於溶液中，金屬因電子之過剩而帶負電。即



大凡貴金屬類，屬於前者。賤金屬類，則屬後者。 $\text{Cu}^{++}$  之移動僅極少量時（尚未達至可以檢出溶液中  $\text{Cu}^{++}$  之濃度既呈變化之程度），金屬與溶液



第 2 圖

相接之界面既生  $E$ （金屬電荷為正時其  $E$  之符號規定為正）之電位差而達平衡狀態。

所謂電位差為  $E$ ，而達平衡者，其意即言此時因  $\text{Cu}^{++}$  之移動，其反應系全體之  $F$  既不復減低是也（參考第一章第四節）。1 克離子之  $\text{Cu}^{++}$  由金屬向溶液移動，則於此點有  $\bar{F}'_{\text{Cu}^{++}} - \bar{F}_{\text{Cu}^{++}}$  之  $F$  之減低。然於界面有電位差  $E$ ，故因此離子之移動（其電量為  $2F$ ，因  $\text{Cu}^{++}$  為二價故也），對電能有  $2EF$  之遊離能之減低。平衡之時其總和必須為零。即

$$\bar{F}'_{\text{Cu}^{++}} - \bar{F}_{\text{Cu}^{++}} + 2EF = 0$$

然  $\bar{F}_{\text{Cu}^{++}} = \bar{F}^0_{\text{Cu}^{++}} + RT \ln \alpha_{\text{Cu}^{++}}$ （第一章第四節（4）式），故得次式：

$$E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{++}} = E^0_{\text{Cu}/\text{Cu}^{++}} + \frac{RT}{2F} \ln \alpha_{\text{Cu}^{++}} \dots\dots\dots (12)$$

但  $E^0 = \frac{\bar{F}^0_{\text{Cu}^{++}} - \bar{F}'_{\text{Cu}^{++}}}{2F}$ ，若其溫度為一定，則為恆數。

於  $25^\circ\text{C}$ . 時，

$$E = E^0 + \frac{0.059}{2} \log \alpha_{\text{Cu}^{++}} \dots\dots\dots (12')$$

就此觀之，則溶液中之  $\alpha_{\text{Cu}^{++}}$  增加時， $E$  對其對數成直線的關係，漸變為高。因其關係為對數的，故雖將  $\alpha$  變為 100 倍，其  $E$  亦不過於一價離子時較高 59 mv (25°C.)，於二價離子時較高此半數而已。其概略之位置實依  $E^0$  而定。

**2. 高低之比較及標準電位之序列** 若欲實際測定如上所述之單極（僅一電極） $A$ /溶液之電位，立感困難。蓋測定之時，必須使用第二之單極溶液  $B$ （此為  $B$ ，第一單極為  $A$ ）與之配合，此第二單極之溶液/電極之電位差又成為問題故也。是故，單極電位差之絕對值極為難知。吾人所測得者為  $A, B$  間之電位差而已。昔時，以某種電極（所謂水銀滴下電極）之溶液與電極間之電位差作為零，將其他單極與此配合而測其單極電位差之絕對值。然於其後，上述之電位差為零之假定與實際不合之事實，既經明瞭，此法現既不用。於實際上，絕對值非為必要之數，知其比較值即既充足。故於現在以確實且比較容易再現之電極為標準電極。

現今一般採為標準電極者為標準氫電極。此為氫離子之活動量  $\alpha_{\text{H}^+} = 1$  之酸溶液中，插入電鍍白金之白金電極之半截，導入純粹氫氣於其中，白金電極之上半截包圍於 1 氣壓之氫氣中，即白金為 1 氣壓之氫所飽和之電極是也。

氫亦與金屬相似，化為離子：



其電位  $E$  如 (12) 式所示。惟氫為氣體，故 (12) 式之  $E^0$  與氫之氣壓有關，其氣壓愈大，則化為離子之傾向愈大，而電位愈低。其  $E$

如次式：

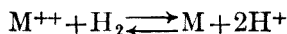
$$E^0_{\text{H}_2} = E_{\text{H}_2} - \frac{RT}{F} \log P_{\text{H}_2}^{\frac{1}{2}} + \frac{RT}{F} \log \alpha_{\text{H}^+}$$

標準氫電極為  $\alpha_{\text{H}^+} = 1$ ,  $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$  時之電極。以此電極為所有單極電位之標準之規定，乃以標準氫電極之  $E$  為零，即規定  $E^0_{\text{H}_2}$  為零是也。故氫電極之電位如次式所示。

$$E_{\text{H}_2} = -0.0001984 T \log \frac{P_{\text{H}_2}^{\frac{1}{2}}}{\alpha_{\text{H}^+}} \dots\dots\dots (13)$$

以標準氫電極為單極電位之標準，而測得之任意某單極之電位，以  $\epsilon_h$  之符號表之。 $\epsilon_h = +0.145 \text{ v}$  之意，即其電極之電位比標準氫電極較高  $0.145 \text{ v}$  是也。

以標準氫電極為標準而測定某一電極（例如  $\text{M} \rightarrow \text{M}^{++} + 2\ominus$ ）之電位，乃為比較  $\text{M} \rightleftharpoons \text{M}^{++} + 2\ominus$  及  $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\ominus$  之電子親和力之大小，而相當於次述化學反應之遊離能之測定。



1 atm 之氣體       $\alpha_{\text{H}^+} = 1$

$\epsilon_h$  為正之電極，其反應為左  $\rightarrow$  右。 $\epsilon_h$  為負之電極，其反應為右  $\rightarrow$  左（欲知詳細可參考電池之第一章）。

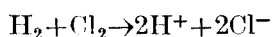
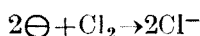
標準氫電極當使用之時，不便之處甚多。故於實際，多使用更為便利之標準電極，由其所得結果換算，然後以  $\epsilon_h$  表之。次述之電極，是所屢用。N KCl·HgCl 之意義，為 N KCl 水溶液中飽和以 HgCl 者。普通更使固體之 HgCl 共存其間，以確實保其為飽和。甘汞即為一氯化汞 HgCl。

1 N 一氯化汞電極 - $N \text{KCl} \cdot \text{HgCl} / \text{Hg}$	$\epsilon_h = +0.2822 \text{v} (25^\circ\text{C}.)$
$\frac{1}{10} N$ 一氯化汞電極 - $0.1 N \text{KCl} \cdot \text{HgCl} / \text{Hg}$	$+0.3351 (25^\circ\text{C}.)$
鹽基性氧化汞電極 - $0.1 N \text{NaOH} \cdot \text{HgO} / \text{Hg}$	$+0.72 (18^\circ\text{C}.)$

此等電位高低之比較，如第 3 圖所示。故若以 1 N 一氯化汞電極為標準而測定某電極之電位為  $+x\text{v}$  時，則其電極之  $\epsilon_h$  為  $x+0.2822 \text{v}$ 。

金屬電極之電位既於 (12) 式示之。式中之  $E^0$  為各種金屬及其離子所特有之恆數，稱為其金屬之標準電位。

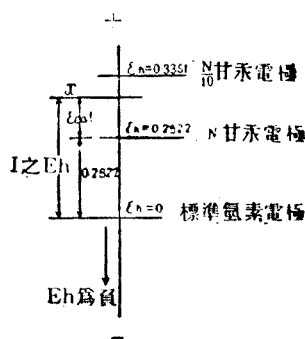
以上所論，乃就金屬電極而言。金屬以外之電極，亦屬同樣。例如測定氯電極之  $\epsilon_h$  時，



即測定上記反應之遊離能而已。氣體之時，其關係離子之活動量皆為 1，其氣體皆為 1 atm. 時之電位，稱為其電極之標準電位。

重要電極之標準電位如下表(25°C.)。

由表觀之，可知鹼金屬、鋅、鐵、鉛等之電位低，而銀、銅、水銀、鹵素等之電位高。



第 3 圖

Na/Na <sup>+</sup>	-2.7125 v	Hg/H <sub>2</sub> .Cl <sup>-</sup> .Cl <sup>-</sup>	+0.2700 v
! t-H <sub>2</sub> /OH <sup>-</sup>	-0.8280	Cu/Cu <sup>++</sup>	+0.3448
Zn/Zn <sup>++</sup>	-0.7581	Pt-O <sub>2</sub> /OH <sup>-</sup>	+0.3976
Fe/Fe <sup>++</sup>	-0.441	Pt-I <sub>2</sub> /I <sup>-</sup>	+0.5357
Pb/Pb <sup>++</sup>	-0.122	Ag/Ag <sup>+</sup>	+0.7995
Fe/Fe <sup>+++</sup>	-0.045	Pt-Cl <sub>2</sub> /Cl <sup>-</sup>	+1.3594

3. 電解中之電極，電位，及極化 以上所論，乃關於平衡之電位。實際電解之時，其電流密度不能減至極小，故不能依平衡電位而通電流。是故，陰極電位須較平衡電位為低，陽極電位須較平衡電位為高。其需此過剩電位者，稱為發生極化(polarisation)。

今假定其極化為  $\pi$ ，則使金屬 M 由其離子（假定為二價）析出時所必需之陰極電位  $E_-$ ，或使其金屬溶解所必需之陽極電位  $E_+$  如次：

$$\left. \begin{array}{l} \text{陰極 } 2\ominus + M^{++} \rightarrow M \quad E_- = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \alpha_{M^{++}} - \pi_- \\ \text{陽極 } M \rightarrow M^{++} + 2\ominus \quad E_+ = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \alpha_{M^{++}} + \pi_+ \end{array} \right\} \dots\dots (14)$$

離子價非二價，或氣體之析出或溶解時，皆可得與此相似之式。若檢查  $\pi$  之內容，則有次述種種之原因，惟其中以何者為最關重要，則依其電解現象之種類而異。關於電解現象，則有電極內，溶液內（但為直接接近電極之溶液內）及電極與溶液之界面三個因子存焉。因之， $\pi$  之內容亦須顧慮及此三種原因。

其原因之最重要者，為濃度極化。此為因電解中電極附近之必要離子之濃度及其活動量，與溶液全體之濃度及活動量不同（於陰極則小，於陽極則大）而生之過剩電壓。電極附近之濃度發生變化，則與溶

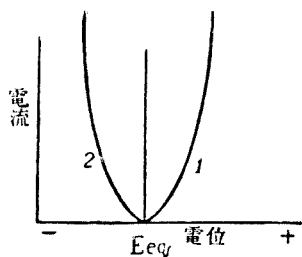


液全體之間發生濃度傾斜，依隨此傾斜而生之離子之擴散或對流或離子之輸率的移動等，於是發生欲將此濃度差異平均之自然趨勢。

電解開始之後，其電極性質有時發生變化。例如陰極吸收少量之氫則變為低，又如依電解而析出之不安定配置之微細結晶之  $E^0$  與其安定者不同等，是也。

關於電極與溶液之界面之原因，則有兩種。即是處之電解化學反應遲延之時，或其界面上有不溶性，且導電性不良之物質生成而附着之時是也。關於前者則電子之授受甚速且極容易，因之，需要過剩電位之時甚少。然有複雜化學反應之時，往往遂至遲延。使用適當之觸媒時，其反應甚速，即其明證。電極面上生成不溶性且導電性不良物質之例，則用鉛為陽極而電解硫酸鹽時，是為好例。此時，生成  $PbSO_4$  層，陽極電位隨之而高，於是乃變而為  $PbO_2$ 。

如上所述，實際電解時電極電位因依諸種原因而起極化之故，與平衡時之電位不同。電流密度愈大，則其過剩電位亦益大（參考第4圖）。



第4圖

惟是，電位過低（陰極之時）或過高（陽極之時），則將發生特異之新電極反應。

## 第二節 電解之基礎的各現象

1. 電流效率 依 Faraday 定律，則對於  $n$  價離子 1 克當量之放電， $nF$  ( $F=96,494$  coulomb = 26.80 AH) 為所必需，亦且充足。若其離

子之分子量為  $M$ ，則 1 coulomb 之電量可使其  $\frac{M}{n \times 96494}$  g. 放電。此

數稱之曰電化學當量。茲列舉重要離子之電化學當量如次：

陽 離 子			陰 離 子		
	每 amp·秒 之 mg.	每 AH 之 數		每 amp·秒 之 mg.	每 AH 之 數
$\text{Ag}^+$	1.118	4.025	$\text{Cl}^-$	0.3675	1.323
$\frac{1}{3}\text{Al}^{+++}$	0.0932	0.335	$\text{Br}^-$	0.8282	2.981
$\text{Cu}^+$	0.6588	2.372	$\text{I}^-$	0.1969	0.709
$\frac{1}{2}\text{Cu}^{++}$	0.3294	1.186	$\frac{1}{2}\text{O}^-$	0.08290	0.2984
$\frac{1}{2}\text{Fe}^{++}$	0.1928	0.694	$\frac{1}{2}\text{SO}_4^{=}$	0.4985	1.792
$\text{H}^+$	0.01045	0.0376	$\text{ClO}_3^-$	0.8649	3.114
$\frac{1}{2}\text{Mg}^{++}$	0.1260	0.454	$\frac{1}{2}\text{CrO}_4^{=}$	0.6011	2.164
$\text{Na}^+$	0.2383	0.858	$\text{NO}_3^-$	0.6426	2.313
$\frac{1}{2}\text{Ni}^{++}$	0.3040	1.095	$\text{IO}_3^-$	1.813	6.526
$\frac{1}{2}\text{Zn}^{++}$	0.3388	1.220	$\text{H}_2 + \text{O}_2$	0.1740 cm. <sup>3</sup>	626 cm. <sup>3</sup>

於實際上，則欲其僅有期待之反應發生而其他一切反應皆不發生，殊為難事。故所用電量須為本當足用之  $nF$  及副反應所需者之和之  $Q$  coulombs ( $Q > nF$ )。此時

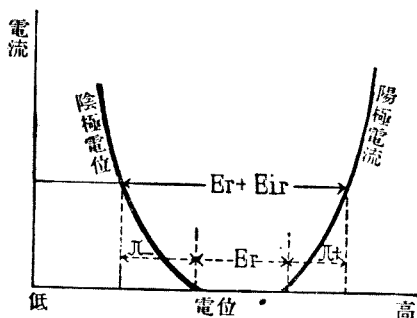
$$\text{電流效率 } cEff = \frac{nF}{Q}$$

電流效率不良之時，不獨枉費電流而招損失，並為其副反應之故，損失原料及時間，減少生產能力。且往往因副產物質之故，發生種種煩難之事，損害極大。故電流效率務求良好。

惟欲使電能力效率良好，則不能僅依良好之電流效率，其電解所必需之電壓亦宜低小。

2. 電槽電壓, 分解電壓, 及餘留電流 若電解之際, A 物質生成於陽極, B 物質生成於陰極, 則此電解所必需之最小電壓, 爲此溶液中之 A 及 B 兩者之平衡電位之差。是爲理論分解電壓 ( $E_r$ )。A 及 B 之電位如前節之 (12) 式所示。 $E_r$  宜與電池 +A/ 溶液 / B- 之起電力相等。

然於實際, 電解中之 A 及 B 之電位乃如 (14) 式所示, 須較平衡電位更大極化電位  $E_{ir}$  ( $E_{ir} = \pi_+ + \pi_-$ )。故僅就電極電位而言, 即已需  $E_r + E_{ir}$  之電壓。其次, 更須有克服電解液電阻之電壓  $E_{ohm}$ 。若電解液之電阻



第 5 圖

爲  $R$ , 電流爲  $I$ , 則  $E_{ohm} = IR$ 。其結果, 兩極間之電壓即電槽電壓  $E$  爲

$$E = E_r + E_{ir} + E_{ohm}$$

$$I = \frac{E - (E_r + E_{ir})}{R}$$

$E_r$  爲與由外部所加之欲行電解之電壓方向相反之電壓。 $E_{ir}$  之中, 則濃度極化亦爲其所成濃淡電池反抗原電壓之起電力。如是, 反抗欲行電解之電壓之起電力, 稱之爲逆起電力。

將某一溶液電解時, 若其兩極之間最初加以微小電壓, 其後乃漸次將其電壓增加, 則於論理上, 其電壓達  $E_r$  時應當開始電解。惟於實際, 則未達  $E_r$  以前, 有極小電流通過之事, 往往有之 (參看第 6 圖)。於

此電壓範圍內，將電路連結時，電流稍稍通過，因是而生之電解生成物堆積於電極上而生逆起電力。及其與由外部所加之電解電壓約略相等時，其電流幾成爲零，然仍留極微量之電流。是稱爲餘留電流。此餘留電流之原因，爲電解生成物因擴散等作用而消失，依此消失而小量之

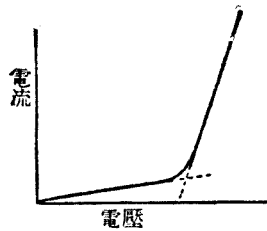
電流因之流通是也。例如電解 HCl 時， $\text{Cl}_2$  生於陽極， $\text{H}_2$  生於陰極，而呈逆起電力。然  $\text{Cl}_2$  及  $\text{H}_2$  擴散於液中或成氣體，或則陰極之  $\text{H}_2$  爲溶解之  $\text{Cl}_2$  所氧化而消失。於是相當於其逆起電力衰減部分之微小電流，成爲餘留電流而流通。若電壓在分解電壓以上時，能克服其逆起電力而連續電解。

於理論上， $E_r$  之電壓即既充足者，於實際上須使用  $E$ 。故電壓效率爲  $\frac{E_r}{E}$ 。其電能力效率則爲

$$\text{能力效率} = \frac{E_r}{E} \times c\text{Eff}$$

無論其電流效率如何良好，若  $E$  過大，則其能力效率不獲良好。

**3. 對於氫之過電壓** 水溶液中必有多少之  $\text{H}^+$  存於其間。酸性時固無待言，即中性時亦有  $10^{-7}$  程度，鹼性時雖爲更小，然總之皆含有  $\text{H}^+$ 。是故水溶液電解之際，常須注意其陰極有無氫之發生。氫離子放電之平衡電位雖由前節之 (13) 式表之，然於實際則必須較此爲低之電位。此所需更低之過剩電位稱爲氫過電壓。今以  $\pi_{\text{H}}$  表之，則使  $\text{H}^+$  由



第 6 圖

$\alpha_{H^+}$  之溶液發生  $P_{H_2}$  atm. 之氫氣所需之電位如次：

$$E_{H_2} = -0.0001984 \times T \log \frac{P_{H_2}^{\frac{1}{2}}}{\alpha_{H^+}} - \pi_H \dots \dots \dots (15)$$

$\pi_H$  為種種之因子所左右。其影響最大者，厥為陰極之材料。鉑及鈀之  $\pi_H$  最小，尤以其表面鍍有海綿狀白金或鈀者為甚。其次小者為鎳及鐵。 $\pi_H$  之大者，首推水銀，其次為鉛、鋅、鎘等。又雖為同一金屬，苟其表面粗糙者，其  $\pi_H$  較表面平滑者為小。陰極材料一定之時，苟將電流密度 ( $D_K$ ) 增加，則  $\pi_H$  亦隨之而大。 $\pi_H$  與  $D_K$  之關係，約略可以次式表之。

$$\pi_H = a + b \log D_K \quad a, b \text{ 為常數}$$

溫度低時  $\pi_H$  較大。

$\pi_H$  發生之原因，在於由  $H^+$  至氫氣泡發生之反應之遲延，早既明白。然其遲延之處究屬反應之何段？ $H^+ + \ominus \rightarrow H$  ( $H$  為氫原子) 之反應似甚迅速。 $H_2$  (分子) 集合而生氣泡之反應遲延之說，亦不能充分說明事實。故意為其中間之  $H + H \rightarrow H_2$  (由原子變為分子) 反應之遲延，乃為真因。此反應可用種種之觸媒而促進之。白金或鈀之陰極為有力之觸媒， $H$  未多積蓄即速行化合而成  $H_2$ 。故其過電壓小，而依  $H$  之還原作用亦小。至若水銀，則其觸媒作用之力極微， $H$  須多積蓄始能成為  $H_2$ ，於是需要若干時間。故水銀之  $\pi_H$  大，其還原作用亦強。需要強大還原作用時，可用水銀或鉛為陰極。

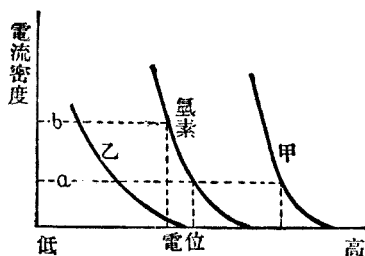
氫過電壓不特於電解還原時如是重要，其他方面尚多必需之時。例如若無氫過電壓，則由硫酸酸性之硫酸鋅溶液，難於陰極得金屬之鋅。製造苛性鈉之水銀法乃賴水銀面之  $\pi_H$  巨大始屬可能。苟無此  $\pi_H$ ，則

於陰極將只有氫放出，而不能生成汞齊。

期待之物及氫兩者之中，何者生於陰極，其問題全在何者為低何者為高。大凡比較稍高之反應最易起於陰極。例如圖中所示。

於甲之電解，則無氫之發生而得

甲。於乙之電解，則電流密度小時，僅有氫發生，電流密度大時，乙乃與氫共同析出。



第 7 圖 (A)

**4 對於氧之過電壓** 用不溶性陽極使  $\text{OH}^-$  放電時 ( $2\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O} + 2\ominus$ )，則發生氧之氣體。然於此時，其電位亦必須較理論者為高。其過電壓於平滑之白金及硫酸中之  $\text{PbO}_2$  時為大。因之，欲得強大之電解氧化作用時，常使用此等陽極。同一陽極之時，則電流密度愈大及溫度愈低時，其氧過電壓愈大。

**5. 陽極金屬之不活動狀態** 金屬失卻其理論上所豫期之反應性時之狀態，稱之曰不活動狀態 (passive)。化學的亦能使發生不活動狀態之現象。例如一旦將鐵浸漬於濃硝酸中之後，則其表面雖經用水洗滌之，亦難溶解於酸，又或置於硫酸銅溶液中時亦不復能使銅沈澱是也。

用金屬為陽極時，亦往往成為不活動狀態，例如用鎳為陽極而電解硫酸，則電流密度小電位低時，陽極之鎳繼續溶解而生  $\text{Ni}^{++}$ 。然若達某一高電位時，則鎳變為不活動狀態而不再溶解，反為僅有弱小電流通過而發生氧氣 (圖中之 P)。自是以後，雖更提高其電位，亦惟有氧氣

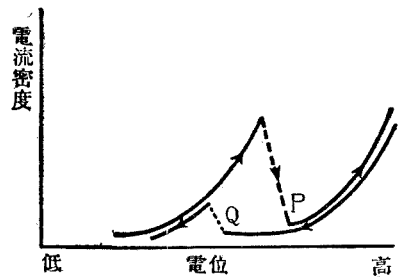
發生而已。若其電位減低，則雖低至較  $P$  尤低，亦仍繼續發生氧氣而鎳不溶，至  $Q$  時，其不活動狀態始行消失，而復成活動狀態。

凡鐵屬之金屬，易成不活動性狀態。至於離子，則

$\text{OH}^-$ （鹽基性）能促進不活動狀態， $\text{H}^+$ （酸性）則妨礙之。普通氧化性之物促進不活動狀態，還原性之物則妨礙之。溫度高電流密度小時難成不活動狀態。不活動狀態之陽極，若用為陰極，則其不活動狀態立即消失。

因不活動狀態之故，不溶解性之金屬陽極遂成頗多。如白金是也如是，不活動狀態亦有有用之時。

關於不活動狀態之原因，雖有種種之研究及議論，然當以認其為因其表面生成極薄之氧化物之膜者為最得當。



第 7 圖 (B)

## 第三章 電解設備之概要

### 第一節 電極

考察電極，以分之爲二類爲宜。其一爲電解槽構造之一部，是爲比較永久之電極。其一則視爲一種原料或製品之電極是也。例如於金屬之電解精製時，其陽極爲粗製金屬，以此爲原料，於陰極可得精製金屬。故其陽極爲原料，陰極爲製品。電鍍及電鑄之陽極及陰極皆有與此同樣之性質。此種電極，其陽極逐漸消耗，陰極則被製成，達某一程度時須更換之以新者，故非永久之物。第一種電極爲構成比較永久之構造部分之物。例如電解苛性鈉，電解氧化，電解還原或電解鋅之製造等時之陽極是也。此節專就此種構造部分之電極說明之。

1. 電極之材料性質 其電極爲原料或製品時，依其目的，其材料即既一定，故此處不必再論及之。茲欲述者爲構造部分之電極。關於此種電極，其重要之項爲其電極不受溶液之侵蝕，對目的之電解反應能達充分電位（即若爲陽極則充分高，若爲陰極則充分低），導電性良好，機械的堅固耐久及價格低廉等是也。由材料之種類而言，則以金屬爲宜。然依電解液之種類及需要電位之程度，金屬有不合用之時。是時則多用石墨以代之。一般金屬氧化物，其導電度雖小，然高級氧化物之導電度比較巨大，故有用之爲陽極者。

普通對於陰極無甚問題，惟關於陽極則難題甚多。



電極皆爲固體。惟電解苛性鈉之水銀法等所用之汞陰極，是爲唯一之例外。

金屬之中，鐵爲最廉。鐵不致爲鹼性溶液所侵蝕。故溶液爲鹼性時，最先須考察其能否用鐵爲其電極。於實際上，鹼性液中用鐵爲陰極者甚多。其中以鐵之電解槽卽用爲其陰極者占其多數。惟鐵面之氫過電壓甚小，故鐵之陰極不能得強大之還原作用。用鐵爲陽極，則於鹼性液中亦微被侵蝕。尤以有如  $\text{Cl}^-$  者之侵蝕性陰離子存在時，更速被侵蝕。

鎳之性質與鐵相似。於鹼性液中用爲陽極，則較鐵更難受侵蝕。故鹼性液中，多用鎳或鍍鎳之鐵以爲陽極。

鋅不能用爲陽極。電解鋅之時，則用之爲陰極，其電解析出之鋅易於剝取。

鉛用爲電極而呈特徵者，爲於硫酸或鉻酸液中能用之爲陽極是也。硫酸之時，其表面爲過氧化鉛所被覆，且此膜層附着極而頗爲堅固，故其作用乃如不溶性陽極。惟溶液中不宜含  $\text{Cl}^-$  或  $\text{NO}_3^-$ 。

白金爲不溶性最強之電極。而以含 10% 鈹者，其不溶性爲尤大。電解溶液不論其爲酸性或爲鹼性，或含  $\text{Cl}^-$ ，或含  $\text{SO}_4^-$ ，皆可用之。故實爲寶貴之陽極。惜其價太貴耳。因是之故，將之製成薄板，或成網狀，及研究其網之構造等，用盡種種方法以圖使其利用率良好(使 amp/kg. 巨大)。惟終以價格過高，其用漸少。依水銀法製造苛性鈉，漂白血，氯酸鹽等時之氯離子於陽極放電者，從前所用之白金陽極現既多以石墨代之。惟過氯酸鹽及過硫酸鹽等之製造，其需極高之陽極電位者，則尙無實用的替代之品。

石墨之導電性頗良（比抵抗約水銀之 10 倍）。又能切成螺旋及鋸分之，且能堪氯之作用，故屢用之為陽極。有時用石蠟或駢苯等物將其細孔填塞而使用。石墨之缺點，為使氧發生於陽極時，起電解的燃燒，發生碳酸氣，其消耗甚大是也。且其導電性亦尚嫌不足。

美國之 Fink 氏近年發表謂 Ag (60~80%) 與 Pb 之合金能耐氯之作用。斯堪注意。

是故，發生氯時採用石墨陽極，發生氧之硫酸液時，採用鉛陽極，乃為常法。然於前者若溶液中含  $\text{SO}_4^{=}$  時，則發生氧而消耗大，於後者若溶液中含  $\text{Cl}^-$  及  $\text{NO}_3^-$  時亦多消耗。是即  $\text{SO}_4^{=}$  及  $\text{Cl}^-$  於放電時，對於陽極皆極不利是也。白金陽極雖良，然惜價貴。如斯之時，從來皆使用磁性氧化鐵電極。此物乃將  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ （磁鐵礦）用電爐熔融而鑄成適當形狀者。例如氯，氯酸鹽，漂白液等之製造，及電滲透等時所用之陽極是也。此電極之電導度小。因其陽極電位不能達充分之高位，故過氯酸鹽之製造不能用此電極。且其質脆，不能鑄成任意之形狀。雖能製成圓棒，方棒（厚 1~1.5 cm.；大者闊 12 cm. 長 95 cm. 左右），有底圓管（大者直徑 6 cm. 長 80 cm.），有底方管（大者厚 5 cm.，闊 12 cm.，長 122 cm.，重 15 kg.），然難製為平薄之板。其導電度小，故其大者製成中空之物，將其內面鍍銅。將電流導至此銅，則其電流可即橫貫磁性氧化鐵而入電解液中，不必通過縱長方向。

於智利國，近年使用稱為 chilex 之含矽銅，以為電解鍊銅時之硫酸中之不溶性陽極。此電極於銅之時雖良，然對於一般，則其適用與否，尚屬不明。

欲用二氧化錳以爲陽極之方法甚多，然尚無可實用者。

是故，溶液之中  $\text{SO}_4^{2-}$  與  $\text{Cl}^-$  共存，氧與氯同時發生於陽極時，其能耐久，且得達高電位之陽極，現今除白金之外實無其他。苟能發明能適應此要求而更廉之電極，則於工業的行電解之溶液之範圍將更廣闊，新工業將隨之而生。故此問題非僅爲電極之問題，合金方面或可發見此種材料也。

**2. 電極之形狀及配置** 電極爲板狀而垂直豎立者最多。板狀而水平安置者次之。惟有時則因材料之關係，採用他種形狀及位置者亦有之，例如高價之白金製成爲網以廣利用，氧化鐵電極多製成圓棒方棒及有底管而直立使用，石墨電極亦製成棒狀而直立使用等是也。金屬所製陰極之中，亦有將其陰極製成圓筒狀，而於直立或水平位置使之旋轉，以製圓管或薄板者。電鍍或電鑄時之陰極有種種之形狀，更不待言。

電極最普通者，如前所述，爲直立板狀，陽極及陰極則爲平行。直立之時，氣體之發生及其上騰皆較便利。

電極有時爲水平平行安置。例如銀之電解精製時，析出於陰極之銀爲針狀結晶且不甚黏着於陰極。故 Balbach-Thum 式用水平陰極，其陽極亦水平安置。水銀電極自然爲水平，因之，是時之陽極普通亦與之平行而水平安置。

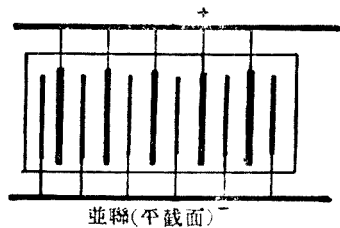
普通一電解槽中，有數個陽極及數個陰極。此等陽極或陰極，多各依其類，電的互相連接，併列安置（第 8 圖）。然亦有採用稱爲雙極式（bipolar system）或直列式（即串聯式）（series system）者。此爲於一電解槽內，平行併列多數之電極，其一端爲陽極（第 9 圖 A），他端

爲陰極（第 9 圖 B）。電流由陽極向陰極而流通，將其位於中間之各電極順序通過。即各電極為直列連結。就其中間之電極（例如圖之 C）觀之，則於其一面電流流入，是爲陰極，於其反面則電流由斯流出，是爲陽極，即一個電極之兩面成爲不同電極。如斯電極，稱之爲雙極。

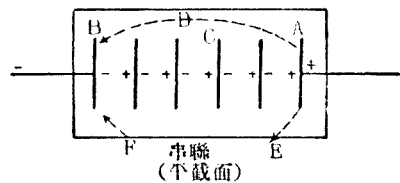
於併列式之電解槽內，將其任一陽極與任一陰極配合時，

呈相等之電位差。然於串聯式則每隔一電極其電位差即行增加，故相距遼遠之電極間，發生頗大之電位差。是故，電極與槽壁之間，若無絕緣體之隔壁，則電流之一部將致不依順序通過其各中間電極，而如圖所示成 ADB 之短絡，又或電解槽之壁爲導電體時，則通過如 AEFB 之路徑，其電流效率爲之不良。故於雙極式，其電極與槽壁間安置隔壁，電解槽之內壁以絕緣體爲之（第 10 圖）。第 11 圖所示之電解漂白液電解槽雖稱爲雙極式，其電極之一半在於某室爲陰極，其他之一半則在於其鄰室爲陽極。故可視爲利用電極之一部使獨立之電解槽互相聯絡者也。

電解槽多爲方形，間或亦有圓形者（例如電解苛性鈉之 Gibbs 槽，



第 8 圖



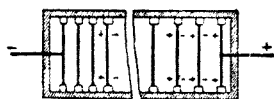
第 9 圖

參考第三篇第二章第五節)。此時之電極排列成同心圓狀。

除例外而言，則以希望之電解現象能於電極全面均一進行，是為理想。電解現象能否均一進行，雖視乎電解液之性質，而電極之形狀及其配置之如何，亦極關重要。

就一枚之電極而言，其稜角等凸出之處，電流密度較巨（第12圖）。其角度愈急則其密度愈大。故稜角等宜使之圓滑。電解精製時，其陰極之稜角等處，無論如何皆難免生成不規則形狀（瘤狀或針狀）之附着，其中含夾雜物

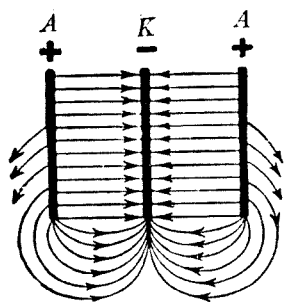
（例如精製銅時夾雜銀等）極多。故此等稜角有時鑲之以框。懸掛電極板之線或棒或薄帶等，若與電解液接觸，則其部分之電流密度巨大，若為陽極則是處速被侵蝕。故陽極之如斯薄小部分，不宜使與電解液接觸。



第 10 圖



第 11 圖



第 12 圖

## 第二節 電解槽之構造及配置

電解槽依其規模之大小，電解液之侵蝕性，及溫度等，而異其材料。

金銀之電解精製時，規模不大，故其電解槽亦小。因其使用鹽酸或硝酸等侵蝕性之酸液，故用瓷器所製之電解槽。瓷製電解槽之大者，容積約為  $1 \text{ m}^3$ 。對於酸性電解液，有時使用由花崗岩或砂岩之岩石所製之電解槽。製造氯酸鹽時，則用搪瓷鐵器。

以上所述為規模較小之時。對於鹼性，大規模時，則首推鐵器。而鐵之容器同時兼為陰極者居多。硫酸酸性液之時，常用木製之槽而內面覆以鉛板。鹽酸酸性時，則多用瓷瓦鋪蓋之容器，又用瀝青覆蓋內壁時，於化學的甚為安定，但不適於高溫之用。鹽酸之時，最感困難。

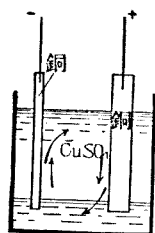
電解槽之形狀，雖有時為直立圓筒形，然多為方形。用垂直電極時為較高方形，用水平電極時則為平扁方形。

陰極與陽極之間，有時須用隔膜。其隔膜之目的，若如電解水而製造氧及氫時，在於分離陽極氣泡及陰極氣泡，則其隔膜之孔不通氣泡者即可。此時多用石綿所製之布。惟近年來，則屢用多穿細孔之金屬板（鎳或鐵）。使用金屬板時，其金屬隔膜有成為中間電極（即雙極）之處，故兩極間之電壓不宜巨大。

隔膜之目的若在分離陰陽兩極溶液內之溶質，則其問題變為煩難。溶質混合之原因，有對流及擴散兩種作用。前者易以隔膜防止之，後者則難。溶質確實溶解於溶液之中，故其通過隔膜之細孔而擴散，實屬難免。為減少其擴散程度之故，不得不使其孔口更小，若是則電阻又隨之而大。蓋離子之通過益加困難故也。如斯微孔之隔膜，有水泥所製者。惟其電阻過大，故務宜避用此種隔膜，而於隔膜以外，求適當方法以達同一之目的。

其目的只在防止對流時，普通使用石綿所製之布。若其隔膜為水平使用時，則可用如硫酸鋇之粉狀物質與石綿纖維搓練製之。

電解槽中之電解液，於特別之時，雖亦有不喜攪拌之時，惟於普通，則皆希望攪拌使之均勻。例如於第 13 圖所示之電解槽，將硫酸銅溶液安靜電解時，由陽極處有比重巨大之濃硫酸銅溶液流下沉積於槽底，由陰極處有比重較小之溶液向上層而浮上，槽中電解液之濃度為之不均。欲避免此弊，必須將溶液攪拌。



第 13 圖

關於攪拌，若電解中自行發生氣體時，即此既足者居多。若不發生氣體時，往往導入不生反應之氣體以攪拌之。其特設機械的攪拌機者甚少。其最普通之方法，為使電解液循環不息之法。以數個電解槽為一組，其位置由高而下各不相同。電解液自上至下順序自然流下。由其最下槽流出之電解液，用唧筒吸起，復使流入上部之貯蓄槽中。若有必要之時，則途中將之加熱。

其特別者，為使陰極迴轉，以均勻其溶液濃度。

此外電解槽之構造中，有溶液之供給，製品之取出，密閉，氣體之除去及採集等，種種設備。

配置多數之如斯電解槽時，須將電解槽之個數使恰適於電源之電壓而串聯之。一電解槽之電壓，於電解精製時，為  $0.3 \sim 0.5\text{v}$  左右，電解製造苛性鈉時為  $3 \sim 4\text{v}$ ，電解氧化等則有達  $7 \sim 8\text{v}$  者。惟水溶液之電解時，其達  $10\text{v}$  者，殆幾無之。將如是之電解槽串聯，使一系列之全電壓

成爲 100 或 250 或 500 v。於大規模之工場，則將如斯之列之數列並聯而行工作。但電鍍及電鑄之時，則多採用 6~20 v 左右之並聯配置。

如前所述，於一個電解槽內，其電極多並聯。將此電解槽串聯者，稱之曰複聯式(multiple system)。反之，串聯電極於電解槽內，其電解槽又成串聯者，稱之曰串聯式(series system)。複聯式爲一般所用，串聯式乃爲例外。又同爲複聯式中，亦因其導線之節約，接觸電阻之減少，管理之方便，工場面積之利用等關係，有種種之實施方法。銅之電解精製時多採用 Walker 式(參考第三章第二節)。

### 第三節 電流之供給

普通電解工業，其消費電力，於長年中不分晝夜，幾無變化。故實爲便利之電力消費者。然其反面，則停電爲最忌之事。如金銀之電解精鍊等，隨其必要時雖中絕之而幾不生妨礙者，雖亦有之，然其多數則極感困難。

於電解工場，自己發電而直接發直流電者有之。然於普通，則由外部取交流電，將之整流而爲直流。關於此點，當然依其各工場之特有條件，於兩者之中，決定其孰爲有利。工場自己發電之時，從來皆以爲火力終不及水力。然近年來，則火力發電亦極進步，煤炭價廉之地方，對於大規模之發電，固無待言，即中規模者於近年來亦有自行發電而經營電化學工業者。電解工業所用之發電機，因其電流大至數千數萬 amp，故雖同一電力，其機體龐大，一見可知。且雖爲發生同一電力之發電機，電解所用發電機，其價格較高。



將交流電整流而為直流電時，使用電動發電機或迴轉變流機。兩者之中，後者之能率較良。規模大者多採用後者，於電鍍方面則普通皆採用前者。

近年來，水銀整流器非常發達。此器重量甚小，易於安裝，可安置於樓上，無迴轉部分，不發音響，能堪驟然之過度負荷及短絡，工作容易。為用水銀整流之故，不得不損失  $20 \sim 25 \text{ v}$  之恆電壓，故於  $120 \sim 200 \text{ v}$  比較低壓之時，其電力效率不甚良好，然若為高壓之時，則較任何機械的整流器，其效率皆更良好，且能得最廉價之直流。此器已進入於電化學工業方面。惟於現在，經驗尚少，故生障礙之時，需要多時間及多費用以修繕之。然此點恐不久亦將得改善也。

## 第三篇 鹼鹽水溶液之電解

### 第一章 水之電解

#### 第一節 總說

將水電解時，陽極發生氧氣，陰極發生氫氣。所得兩者，皆極純粹。故若電力價格低廉，則製造純粹之氧及氫之方法，以此為最宜。

氧用為氧乙炔吹管或氫氧吹管，於鐵之切斷熔接等工程中，需量甚巨。惟對此需要，則水之電解以外，可依空氣之液化分餾方法而供給之。若依後法，則於空氣中氮之固定工業，能得多量副產物之氧。

水電解之特長，謂其在於氧氣之製造，毋寧謂其在於氫氣之製造。電解氫之中，亦有製造電解苛性鈉時副產之氫。此副產之氫及水電解所得之氫，皆屬純粹，是為其特徵。氫之用途，自古有用為充填氣球及飛艇者。然在今日，則此等用途已成例外，化學工業添加氫於不飽和化合物，乃為重要用途。尤以近年，於高壓之下添加氫之工業極為進步，氫之用途益劇增加。此等氫之添加法，皆使用接觸劑；其接觸劑對於毒物感覺極敏，故其所用氫必須純粹之時為多。焦油之添氫及煤炭之液化等，無需如斯純粹之氫，因之，不用電解之氫。添加氫於不飽和油（例如魚油）而成硬化油時，或由氮及氫而合成氨時，皆需純粹之氫。前者盛用電解之氫，後者亦於煤炭較貴電力比較豐富而價廉之處，採用電解之氫。意

大利，挪威，加拿大及日本等處，是其明例。由煤炭而製氫時（或氮氫之混合氣體），其精製工程需要巨大設備及費用，電解氫對於此點可極節約。

氫工業為一大工業。故為此使用之大電流之水電解槽早已發達。從來之水電解槽，其單位為數百 amp 左右。惟近年來，則採用 10,000~15000 amp 之巨大單位，因此之故，其構造簡單而堅固，工作容易，工場面積之利用充足等，皆有合乎理想的進步。

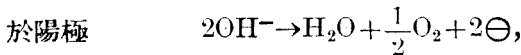
此等氫及氧之用途，多屬於高壓化學工業。此等氣體之販賣及貯藏，亦多使用礮彈形罐於高壓之下行之。故近年來，依電解而自然製出高壓狀態之氧及氫之水電解槽，亦已發明。

昔時，有稱為 Schoop 式，於硫酸水內用鉛製電極之電解槽。惟使用酸時，徒多不便之處，而幾無利益。故現今既經廢之。現今之電解槽悉為使用苛性鹼類溶液者。鹼性之時，可使用鐵材。故電解槽殆皆為鐵製。其電極亦多用鐵為之，或用鐵之原面，或則陽極將之鍍鎳，陰極將之鍍鈷而用者，皆有之。至於苛性鹼類方面，則苛性鉀比苛性鈉能得導電性更良之溶液。於 25°C. 時，導電度最大之溶液，苛性鉀則為 30% 溶液，其比導電度為 0.59，苛性鈉則為 15% 溶液，其比導電度為 0.40。故前者於導電度之點為有利。然苛性鉀之價貴，且電解液之抵抗不過為一電解槽之全電阻中之一部，故苛性鉀液之導電性良好，不能遂稱之為有利。持此見解而採用苛性鈉者亦有之。

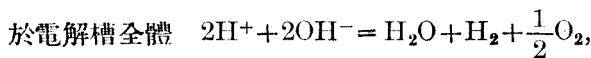
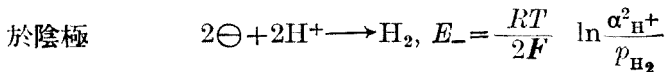
電解時，其最重要者，為氫氧兩氣不相混合。氧及氫之氣泡於電解液中成為乳狀液而分散，依浮力而上昇，又隨溶液之運動而對流。泡之

大小，上昇速度及乳狀液之安定度等，與液之比重，黏度及表面張力等，極有關係。兩極之間安置隔膜，或則將其電極用石棉所製之套包之，以使其運動於溶液中之氣泡不致相混。從前所用隔膜，全為石棉布或紙為之。然於近年，則有為金屬製者（Pechkranz 式及 Barnag-Megmin 式）。其須注意者，不獨為氣泡。陽極溶液雖為氧所飽和（電解液之溫度高，故溶解度小，惟常達飽和），然陰極溶液幾全不含氧。故既溶解之氧由陽極液向陰極液而擴散，於斯蒸發而混入氫氣之中。是故，氫中常含少量之氧。依同樣理由，氧中亦含少量之氫。普通氫之純度甚高，為 99.7~99.9%。氧之方面，若其純度在 99.0% 以下，則必有不良之原因存於其間。此等氣體使之通過白金或鈳之接觸劑，以使其夾雜物化合為水，而得除去之。

電極反應及其電位，於理論上如次。



$$E_+ = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\alpha_{\text{H}_2\text{O}}}{\alpha_{\text{OH}^-}^2} p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}$$



$$E = E_+ + E_- = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}}{\alpha_{\text{H}_2\text{O}}}$$

氫及氧兩氣體皆為 1 氣壓，若此電解液之汽壓為  $p$ ，其同一溫度時之純水之汽壓為  $p$ ，則於溫度  $50^\circ\text{C}$ . 時，可以下式表之。

$$E = E^0 + 0.0640 \log \frac{p_0}{p}$$

$$E^0 = 1.225 \text{ v}(25^\circ\text{C.}) = 1.203 \text{ v}(50^\circ\text{C.})$$

若所用之苛性鹼液之濃度爲其水蒸張力等於純水之  $p_0$  之  $\frac{1}{2}$  者時，則  $E = 1.22 \text{ v}$ 。於實際上，則需較此甚大之電解槽電壓。

就氧及氫之收得量言之，則因其電流效率甚良（98.5% 以上），故對於能之收得量，幾全憑電解槽電壓之大小。於理論上，如上所述，1.22 ~ 1.23 v 應已充足。然有過電壓及電阻等 故僅此電壓則不能電解。於實用之電解槽普通爲 2.2 ~ 2.3 v。惟雖同一電解槽，苟用巨大電流，則達 2.5 v。溫度高時，從電力方面而言，則屬有利。若假定電解槽電壓爲 2.25 v，則其關係數目如次。

用 1000 AH 電量而得之理論量	氫 448 l.	氧 224 l. (20, 1 atm.)
對於 1 kwh	氫 200 l.	氧 100 l.
原料，蒸餾水	氫 1m. <sup>3</sup> 時	約 1.2 l.

原料之水，必須爲蒸餾水。若原料水內溶解有固形物時，則漸次積蓄於電解槽內。若爲氯化物時，且能侵蝕電極。

## 第二節 常壓之水電解槽

實用之水電解槽，依製造者之不同，而有多數之形式。大別之可爲二種。其一爲一槽內之電極併列者，其一爲雙極式即電極直列者。前者有使用大電流小電壓之傾向，後者則有使用小電流大電壓之傾向。前者之中，亦有由僅爲二枚（陰極及陽極）或三枚電極而成一對之單位槽（unit cell）集合而成者，亦有一槽之中並聯多數電極者。單位式者，欲

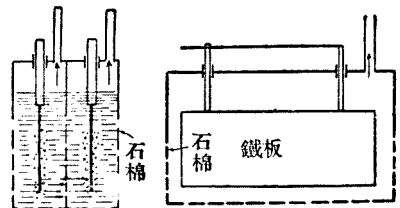
其能力大時，可增加其單位之數。

主要電解槽之要點如次。其槽皆為鐵製，其陽極面則全部鍍鎳。

電解槽名	電解槽	電極	隔膜
並聯式：——			
I. O. C.	狹長扁平直立 三室之單位槽	槽壁為電極	石棉製
Electrolab (=Levin)	狹長扁平直立 三室之單位槽	板狀	石棉製
Gas Industries	似 Levin 式之物		
Knowles	狹長鐘形電極室 多數並聯而成	板狀	
Fauser	同上	各鐘形內各有電極二枚	石棉套
H. Imboe	同上	格子形	石棉
串聯式：——			
Schmidt-Oertikon	壓濾器式(方形)	室壁為電極	石棉
Pechkranz	上同(方形或圓形)	同上	薄鎳板
Bamag-Me. min	同上	同上	金屬網
Schuckert (新)	用水泥製槽	有與槽壁相連之電極板	鐵網上塗 $Mg(OH)_2$

茲將大規模使用之數種重要電解槽說明之。

諾爾斯 (Knowles) 式電解槽，行於意、法、英、美等國。鐵板所製之狹長覆鐘內，有鐵板製之電極（第 14 圖）。其電極貫通覆鐘之處，用硬橡皮使之絕緣。覆鐘之下，懸垂石棉所製之隔膜套。將多數之覆鐘懸垂於大鐵槽中，交互為陰極室及陽極室，而併列各電極。大電解槽能力之最大者，為 10000 amp

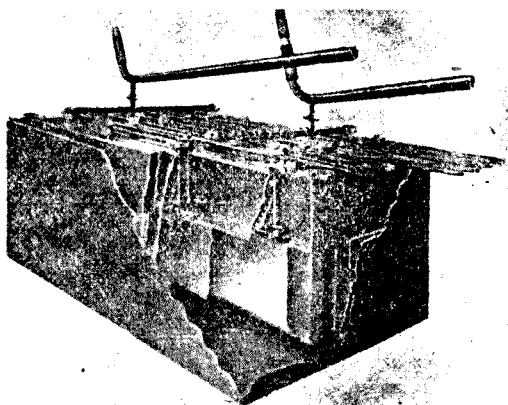


第 14 圖

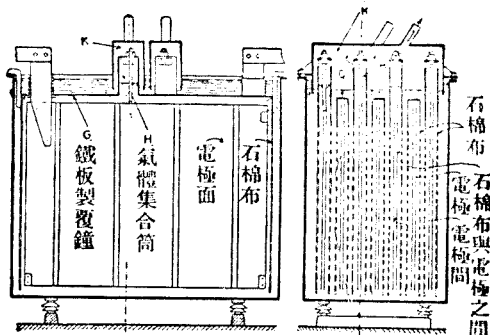
(2.5 v)。闊2.4 m，長1.24 m，高1.27 m，於此，則其電解槽水平斷面之 $1\text{m}^2$ 約相當於3300 amp，每日產生氫氣 $36\text{m}^3$ 。

福塞(Fausser)氏之電解槽用於意大利及日本各處。此亦為並聯覆鐘式。電極為二枚之鐵板，各用數條稜骨使之強固。由其向外部之石棉布方向之電極面發生氣體。是處之溶液雖行上昇，然二枚電極之間則幾無氣體發生，是處之液反為降下，故溶液全體之循環甚良。其單位約為 $10,000\text{ amp}$ 。

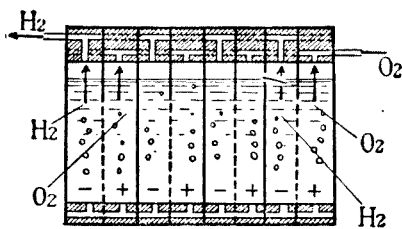
當水之電解始利用於工業時，多採用 Oerlikon 工場所製之斯密特(Schmidt)式電解槽。



第 15 圖



第 16 圖



第 17 圖

此槽如第 17 圖所示之大略，爲壓濾機式（方形），各電極爲雙極，有石棉隔膜介於其間。此 Schmidt 電解槽雖在今日，小需要家猶時用之。惟對於巨大需要，則採用似此之大電解槽。

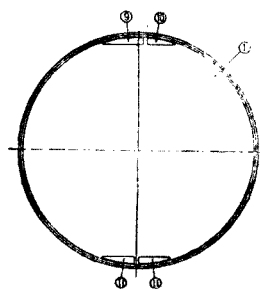
培克命次 (Pechkranz) 電極槽卽爲其一（第 18 圖）。挪威，意大利等處，用於氨之合成工業。將 100 ~ 150 枚之雙極式之電極串聯，而束



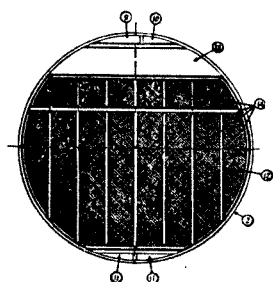
第 18 圖

成如一濾壓機，有時則更將其兩組串聯連結。故全體而計，成爲 400 ~ 500 v 或至 700 v。最初所用者爲方形電極。惟近年來，多用圓形者。極板之下部有溶液入口，其上部之 9（第 19 圖）或 10 爲氣體出口。各陽極室由一口（例如 9）連絡，各陰極室則由他口（例如 10）連絡之。圓形之時，氣體與液之分離，於小面積卽充足，又電解槽之冷卻面積較少。電極之陽極面鍍之以鎳。電極之間有厚 0.1 mm. 之薄鎳板之隔膜張於鋼框而插入之（第 20 圖）。於其隔膜之面 12, 14 之部分，有直徑不達 0.1 mm. 之細孔極多，其密度爲 900 ~ 1000 /cm.<sup>2</sup>，且其孔形爲◇





第 19 圖



第 20 圖

形，使氣泡難於穿過，其上部 13 處則無細孔。如斯之隔膜，乃依電鑄法而製造之。其電流密度對隔膜面  $1\text{m}^2$  約為 700 amp。其單位有 1200 amp 者，有 2000 amp 者。乍見之，覺其電流稍小，然因其為串聯，故其能力甚大。於 875 kw 之電解槽占  $15\text{m}^2$  之平面面積，故每日產量約為  $240\text{m}^3$  氫 /  $\text{m}^2$ 。其溶液使之循環，於其循環路之一部，使之冷卻而維持  $80^\circ\text{C}$  之溫度。

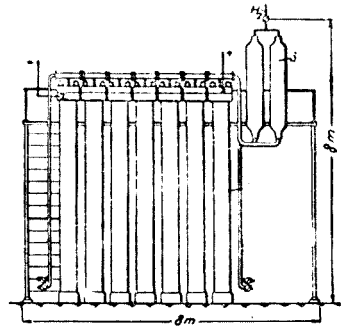
此外巴麥美明 (Bamag-Megmin) 電解槽亦為串聯式，採用銀網或不生銹之鋼網以為隔膜，其細孔密度為  $6400/\text{cm}^2$ 。

### 第三節 高壓之水電解槽

氧及氫之用途，多在高壓狀態，故欲由電解槽直接取得高壓氣體之企圖，自然隨之而生。然此電解槽之構造極感困難。近聞 Noeggerath 氏製成實用之電解槽，現採用於德國之鐵道部。又於英德兩國之大學實驗室中，亦有試驗製造之者。

高壓水電解槽構造上，最感困難之點，為不使其氧及氫混合之方法。能堪 200 氣壓左右之容器，現在得之非難。惟若陽極室及陰極室之氣壓之平衡稍有失當，則因其壓力有 200 氣壓左右之巨，故氧及氫易於混合。Noeggerath 氏之電解槽對於此點如何解決，不能知之。據其迄今所發表者，則此電解槽為鋼製細長圓筒，其中心有多細孔之鎳管，是為陰極。陰極之外，有石棉及水泥所製之隔膜圍之成同心圓狀。隔膜之外，即為電解槽之內壁，是為陽極。電解液為苛性鉀液。依實驗成績，則於 20°C，1 氣壓時，其容積為  $1\text{m}^3$  之氧氫，苟欲於 200 氣壓之狀態得之之時，所需電力 3~3.5 kwh（對氫  $1\text{m}^3$  為 4.5~5.25 kwh）即既充足。每小時發生  $60\text{m}^3$  之氧氫之電解槽，其所占地面為  $2\text{m}^2$ （每日產生  $480\text{m}^3$  之氫  $\text{m}^2$ ）（第 21 圖）云。

其值注意者，為雖於高壓，其電解槽電壓仍為 2.0~2.3 v 左右即能電解，是也。依實驗之結果，高壓之時，對於同一電流密度，其電解槽電壓可較常壓時為小。此事極為確實。亦有理由存焉。於高壓之下，其理論上之分解電壓應該較大（參考本章第一節）。惟此影響極微，於常壓之時，與氧及氫之巨大過電壓相較既不成為問題。於高壓時，氣泡所占容積甚小，因之電流之通行路徑為之增加（但氣泡變小，故其上昇速度為之減少，因此亦生不利之影響）。又強電解質之電阻係數隨高壓而減



第 21 圖

少。依此等原因，電解槽電壓反因高壓而減少。反之，電流效率則似乎減少。是乃氧及氫之溶解度增加，因之溶解之氫移至陽極而被氧化，溶解之氧移至陰極而被還原之量，爲之增加故也。

要之，關於氧及氫之收得量，對於電能，與常壓時無大差異。且有人主張謂高壓之時，其收得量較多者。又其能於 200 氣壓之高壓狀態得之，且不用壓縮機械，及地面面積之利用優良等，故似極有望；實際上某方面想當極爲有望。雖然，例如氨之合成時之大規模工業之時，又將如何？高壓水電解槽較常壓者，其製造費用較巨。故以其使用各個價高之電解槽，毋寧於常壓而行電解，將其氣體採集，用壓縮機將之壓縮而成高壓狀態時，或更爲有利也。

總之，高壓水電解槽可謂爲別開生面者。

## 第二章 苛性鈉及氯之電解製造法

### 第一節 此種工業之重要性

用適當方法，將食鹽水溶液電解之，則得苛性鈉，氯及氫之三物。此等製品，不僅於工業上皆極重要。氯及苛性鈉且為化學兵器製造上，必不可缺之物。戰鬪用品之毒氣，其製造全不賴此二物者，幾於無之。故此種電解工業，在平時之工業，及國防上皆極重要。

今試觀察此三種製品之各製造法之競爭情形。關於氯氣之製造法，則無居此電解方法之右者。現在氯之製造皆依此法。氯之製品，則世界各國，皆以漂白粉之需要為最巨，其他強度漂白粉，合成鹽酸，液態氯，漂白液，氯酸鹽及其他各種氯化物等，皆由氯而製造之。然氯之用途，尚有擴張之必要。

苛性鈉之製造法中，則使用石灰將蘇打灰化為苛性之方法，與電解法競爭甚烈。苛性鈉之用途極廣，且需要量亦極大。惟氯之需要量則不及苛性鈉之大。故若苛性鈉之全量，皆依電解法而製之，則氯成過剩。故於今日，按氯之需要而行電解法。其不足之苛性鈉，則依蘇打灰之方法而製之。至於氯之方面，則與由水之電解製造純粹電解氫之法，互相角逐。隨電解苛性鈉而產生之氯不能脫離副產物之位置。其所製之氯，用為硬化油，合成氨，合成鹽酸等之製造。用魚油為原料，而使 1% 之氯與之化合，則理論上，1 t 之苛性鈉相當於硬化油 2.5 t。又 1 t 之苛性鈉

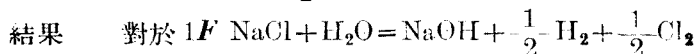
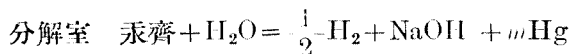
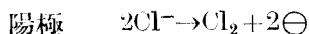
約相當於 0.5 t 噸之硫酸銨。

於製紙，紙漿及其他纖維類工場等方面，氯及苛性鈉皆所需要，故多用電解法以製之。紙漿工場往往使用新式電解槽。

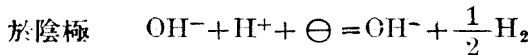
1929~1930 年之苛性鈉之世界全產額約為 1,170,000 t 噸，其內 350,000 t 噸為電解製品。1931 年則全額 900,000 t 之中 300,000 t 為電解製品。美國之電解苛性鈉產額於 1929 年為 210,000 t，於 1930 年為 180,000 t。至於德國，則因產多量之氯化鉀，將之電解而製氯及苛性鉀。其產額亦非甚少。其次，工場之中，有由氯及陰極溶液製成漂白液（主要成分為  $\text{NaClO}$ ）即將此液輸送於需要地者。

## 第二節 電解之方式

此製造法，全基於食鹽水溶液之電解。陽極（石墨製）方面發生氯氣，陰極方面則依其方法而其變化不同。水銀法，其陰極使用水銀，電解時生成鈉之汞齊，使其汞齊流入與電解室隔別之汞齊分解室，於是用水使之分解而成氯及苛性鈉溶液，然後取後者將之蒸發。

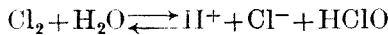


除水銀法外之各方法，其陰極皆用鐵為之，氯離子於斯放電，故  $\text{NaOH}$  生成於液中。將此  $\text{NaOH}$  溶液（含有  $\text{NaCl}$ ）蒸發，分離其中之  $\text{NaCl}$  而得固體之苛性鈉，是為常法。即



若與陽極反應併合，則對於  $1F$   $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \frac{1}{2} \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{Cl}_2$

茲稍詳述之。發生於陽極之氯，初時溶解於其周圍之水溶液中，為遊離之  $\text{Cl}_2$  分子而存在者有之，成為  $\text{HCl}$  或  $\text{HClO}$  者 ( $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCl} + \text{HClO}$ ) 亦有之。因  $\text{HCl}$  之生成，故氯之水溶液常呈酸性。 $\text{HClO}$  為極弱之酸，故於鹽酸酸性溶液之中，其大部分為不電離之狀態而存在。 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{HCl}$  及  $\text{HClO}$  三者之間，有次式所示之平衡存焉。 $\alpha_{\text{H}^+}$  愈大者，愈傾左方。



溶解於水中之  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{HCl}$  及  $\text{HClO}$  等，於電解工程上極厭惡之。故其濃度務求其小，即氯之溶解度須求其小是也。欲使氯溶解度小時，則食鹽之水溶液務宜濃厚，且宜微帶酸性，而溫度高。電解之際，氯一面使水溶液飽和（相當於氣相中之  $\text{Cl}_2$  之分壓），一面則成為氣體而發散。

發生於鐵陰極之氫，亦溶解而使其周圍之水溶液飽和。然氫之溶解度極小，故不成問題。惟  $\text{NaOH}$  則全部存於溶液之中。

如上所述，陰極液中溶有  $\text{NaOH}$ ，陽極液中溶有  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HClO}$ 。故兩者常易相混而化合。其相混之原因，有數種如次。第一，為溶液之對流。第二，為溶質之擴散。各由其濃度大處向其濃度小處而擴散。就中尤以陰極之  $\text{NaOH}$  向陽極溶液而擴散時，更為不利。第三，為關於輸出率之離子移動。陰離子  $\text{OH}^-$  向陽極而移動，陽離子  $\text{H}^+$  向陰極而移動。此等原因，皆有使電解效果消失之傾向，故若不求適當方法，使其兩溶液分離，即將受非常損失。依其分離方法，而發生電解方式之區別。

溶質方面，則氯之溶於溶液中者甚少，惟 NaOH 則相當於其電流之全量，皆存於溶液中。故分離方式，皆以防止 NaOH 之向陽極移動為主。

次述之諸方法，爲其方式之供實用者。

**1. 水銀法** 此法爲自始即不使 NaOH 生成於陰極者。如上所述，其陰極用水銀爲之， $\text{Na}^+$  放電時生成鈉之汞齊，於離開電解室之汞齊分解室內，使水與之作用而製成苛性鈉及氫。

**2. 密隔膜法** 此法乃使用密緻隔膜，以防止溶液之對流，及使溶質之擴散亦受限制而不能自由者。最初之電解苛性鈉法之 Griesheim-Elektron 工場之法，即屬於此。其所用密緻隔膜，爲水泥所製。使用隔膜時，無論其如何密緻，亦不得防止離子於隔膜細孔間之輸出率的移動。若完全防止之，則變爲不通電流，其隔膜不能使用。故陰極室之苛性鈉漸次濃厚時， $\text{OH}^-$  之輸出率的移入陽極室之比率亦隨之增加，電流效率隨之減低。又進入陽極室之  $\text{OH}^-$  能使  $\text{ClO}_3^-$  生成。或其  $\text{OH}^-$  放電而發生氧氣，因之引起石墨陽極之侵蝕，而致陽極氣體中混入碳酸氣。Griesheim-Elektron 工場之電解方式，當電解工業之初期，盛行於德國方面。然在今日，則此法較其他進步之方法爲劣，故既多改用新式者。惟尚有若干處似仍用之。斯處用氧化鐵爲陽極（用黑鉛時，其侵蝕過巨），電解氯化鉀溶液，而製苛性鉀，且獲副產物之氯酸鉀。

**3. 成層法** 此法爲使溶液逆  $\text{OH}^-$  之進行方向而流之水平式之一法。陰陽兩極皆水平安置，陽極在上，陰極在下。電解時，液之上部發生氯氣， $\text{Na}^+$  向下部移動，其液之比重漸變爲小。液之下部則生成 NaOH， $\text{Na}^+$  由陽極而來，其液之比重漸變爲大。故用特別方法將氫導出電解

槽外勿使攪亂液層，則比重較大之苛性鈉液層生於下部。其比重較少，含有氯而呈微酸性之液層生於上部。其苛性鈉層則因輸率的移動及擴散作用之故，漸次向上部進展。故使食鹽水依適當速度由上部靜流而入，則液層不致被擾，由陰極可取得苛性鈉液。此種方法，稱之曰成層法，或曰比重法。

1899 年於奧國 Aussig 工場開始使用之電解方式，因其電解槽之形狀，稱之曰鐘式 (Glockenverfahren, belljar process)，其構造雖未達上述之理想，然實爲此種方式之鼻祖。其後 Billiter 氏發明近於理想之構造，曾供一時之用，惟其後更採取成層法之利點及次述之濾過性隔膜法之利點，而製成所謂比利忒西門子 (Billiter-Siemens) 式者，此式現用於中歐諸國。

**4. 濾過性隔膜法** 濾過性隔膜爲多孔之隔膜。其孔稍大，雖不容氣泡通過及能防隔膜兩旁溶液之混合，然對離子許其通過固無待言，即一般之溶質亦容易通過，其溶液本身亦頗易通過。使用此種隔膜，且使溶液以適當速度由陽極室向陰極室而流，則適足償卻  $\text{OH}^-$  之移動，使電流效率良好。是稱爲濾過性隔膜法。

陰極位置使極接近濾過性隔膜，且陰極室中不使溶液充滿而使之成爲氫之氣室，則由陽極透過隔膜而流入之溶液與陰極接觸，於是生成  $\text{NaOH}$ ，惟其溶液則立即由陰極流落於氣室之底部。是即一面利用液之流通以反對  $\text{OH}^-$  之移動，一面則利用氣室使  $\text{NaOH}$  速從陰極面流去，依此而使其電流效率良好是也。屬此種者，宜稱之爲氣室濾過性隔膜法。此種電解槽，現在最廣用之。



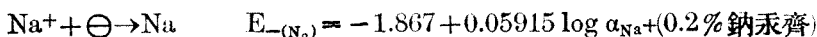
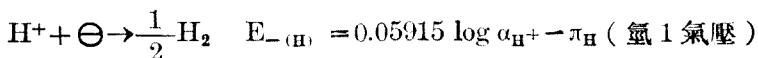
氣室濾過性隔膜法之最初者為哈格利甫巴德 (Hargreaves-Bird) 式。其電解槽為狹長之直立方形槽，有垂直之濾過性隔膜。此雖頗不完善，然美國方面，則以此為基礎，而發達各種之直立方形氣室濾過性隔膜法。至近年來，則有為直立氣室濾過性隔膜法，而其水平斷面為圓形者。又於歐洲大陸方面，發明有稱為 Billiter-Siemens 式者，已見諸實用。此式使用水平濾過性隔膜，及將陰極構成氣室。惟近年之趨向，則更有使溶液充滿陰極室之濾過性隔膜法。如是，濾過性隔膜法，種類極多。

總之，現在以濾過性隔膜法為最普通。其有欲得純粹製品者乃行採用水銀法。此等各方式之比較，容後述之。茲先說明其較為重要之數方式。

### 第三節 水銀法

**1. 方法之要點** 電解食鹽水時，其能起於陰極者，為下記之兩種變化。兩者形成競爭。

必需之電位 (於 25°C.)



水銀法因其陰極使用水銀，故使前者困難而後者容易。欲於 25°C. 時，由中性之飽和食鹽水溶液使  $\text{H}^+$  於鐵陰極放電，則其陰極之電位低至  $\epsilon_h = -0.8 \text{ v}$  即得。若欲使  $\text{Na}^+$  (100% Na) 放電，則非低至  $\epsilon_h = -2.7 \text{ v}$  不可。故其變化，僅前者易起。然其陰極為水銀時，則對氫之過電壓甚大，因之  $\text{H}^+$  之放電雖於中性溶液中亦必須較  $-1.7 \text{ v}$  為低。若其溶液為弱

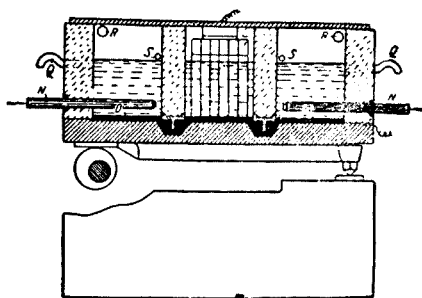
鹽基性，例如  $0.001N$ ，則必須低於  $-1.9$  v。然於  $\text{Na}^+$  方面，則於水銀電極放電之時，成爲稀薄汞齊，故其放電容易。於  $0.2\%$  Na 汞齊時，其電位爲  $-1.8$  v 即既充足。於實際上，則爲  $0.02\%$  Na 汞齊，故其電位雖爲更貴，亦能放電，且陰極面雖爲弱鹽基性，其電位亦無甚差異。

如是，對於  $\text{H}^+$  之放電，專利用過電壓使之困難，對於  $\text{Na}^+$  之放電，則利用稀薄汞齊使之容易，以是，水銀法得以成功。故欲水銀法之能率優良，須常使  $\pi_{\text{H}}$  巨大。對於此點，則 Ni, Cu 等重金屬及  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Ca}^{++}$  等若混入液中或水銀中時，皆屬禁忌之事。陽極黑鉛之破片脫落於水銀面，亦所嫌忌。昔時，陽極曾用白金爲之，然在今日，則殆皆爲石墨。若  $\pi_{\text{H}}$  微小而有氫氣發生，則電解生成氣體中  $\text{H}_2$  與  $\text{Cl}_2$  混於一處，能生成  $\text{HCl}$ ，對於  $\text{Cl}_2$  之用途發生障礙。又若  $\text{H}_2$  之量多時，受日光作用，有爆發之虞。

**2. 各種電解槽** 水銀法有種種方式。其差異之要點爲水銀之配置及其循環法。其目的乃欲價高之水銀之利用率良好是也。其餘之差異，則皆由此要點而起。近年來，其構造益趨簡單。

下圖爲卡斯特內 (Castnor) 氏上下搖動式，現今既無用之者，惟於歷史上則極爲著名。用二枚之隔壁，將石版製箱分爲三室。左右二室爲電解室。中央一室爲苛性(汞齊分解)室。電解槽之一端載於樞軸之上，其他端則載於偏心輪上。電解進行時，使電解槽上下搖動。因是水銀來往於電解室及苛性室之間。於電解室生成之汞齊，入於苛性室中爲水所分解而生成苛性鈉液。又設鐵製格子，使與水銀直接接觸，以促進其分解作用。鐵之氫過電壓小，故使  $\text{Na} + \text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NaOH} + \frac{1}{2} \text{H}_2$  之發

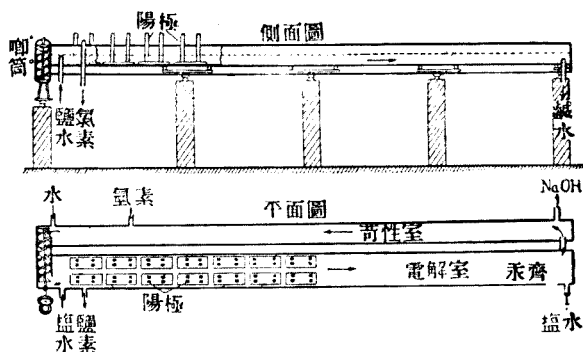
生氫氣反應，成爲容易。此法於初創時，不使鐵與水銀接觸，欲利用其自然變化以收回若干電力。然於技術上，終未獲良好結果，故其後不論其爲何種水銀式之電解槽，皆不復企圖之。



第 22 圖

Castner 式，須將槽之全體搖動以使水銀流通，對於巨大電解槽自然不適用於。故其後之方式，皆使電解槽固定而僅移動其水銀。卡斯特內刻爾內 (Castner-Kellner) 式爲由中間電解室及左右之苛性室之三室而成。其兩端設有水銀貯蓄器。利用壓縮空氣，一時使水銀由右方貯蓄器經過苛性室·電解室·苛性室而流入左方貯蓄器，其次復使由左方逆流而入右方。如是，使水銀往復，每分鐘間約爲三回。若爲此式，則巨大電解槽亦能用之。4000 amp 之單位者，供爲實用。惟此式需要多量水銀，水銀之利用率僅約 5 amp/kg. 水銀左右，斯爲不利。且所需動力亦屬非小。

將此缺點改良者，有索爾味 (Solvay) 式。電解室與苛性室各自分離，皆爲狹長而淺且略近水平(即有多少之傾斜)之槽。水銀經電解室苛性室常向一定方向而流。俟其由苛性室流出時，將之汲起使復流入電解室。是以前其構造甚爲簡單。此式最初由比利時之 Jumép; e-Sur-Sambre 之 Solvay 工場行之。其後，英、法、德、意、俄、日 等國皆倣行之，或則加以多少之改良。此式之小者，約爲 4000 amp，大者爲 10000 amp 左右。水銀之汲起方法，種類甚多。次圖爲 Solvay 式之一種，乃 Krebs 工場



第 23 圖

所設置者。電解室為水泥所築，內面鋪以陶瓷板，極為平滑。蓋欲滿足利用水銀，則必須其底面平滑故也。苛性室為鐵製。電解室中，水銀與食鹽水向同一方向而流。苛性室中，則水銀與水逆向而流。水銀之利用率能達 13.8 amp/kg. 水銀；每年約須補充 2% 之水銀。又所謂索命生 (Sorensen) 槽亦為 Solvay 式。

此外，一時曾用於紙漿工場或製紙工場之電解槽有淮廷 (Whiting) 式，威爾得曼 (Wildermann) 式等。其構造大抵皆過於複雜。

茲將重要之水銀法電解槽之要項記之如次。

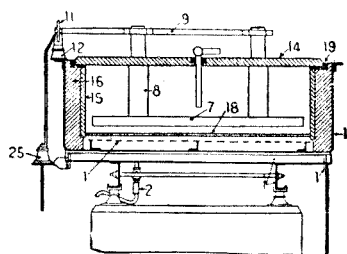
方 式	一槽之 能 力 amp	槽 之 水 平 斷 面 積 (電解室+苛性室) 全面積 利用率		水 銀 全 量 利用率 kg. amp/kg.	電 壓 v	溫 度 °C.
		m. <sup>2</sup>	amp/m. <sup>2</sup>			
Castner-Klerner	3400~ 4000	3.96	860~1000	— 5	4.5~5	55~65
Solvay, 第一例	12,000	14×1=14	860	1200~1500 8~12	4.5~5	30~60
Solvay, 第二例	15,000	—	—	1850 12.3	4.5~5	—
Solvay, Krebs	10,000	—	—	725 13.8	4.2	—
Solvay, Sorensen	1,300	(5'×6'=) 2.8	468	— —	4.3	—

**3. 水銀法之特長及其缺點** 水銀法之最著特長為能得純度極高之氯，氫及苛性鈉等製品，是也。尤以其所製苛性鈉不含食鹽之點，為他法所不及。人造絲，金屬鈉等之製造上，常特求水銀法之苛性鈉。其他一特長則為所得之苛性鈉溶液甚為濃厚（達 40% 左右），故其蒸發費用甚少。其次，則蒸發中析出食鹽之事甚少，故其真空蒸發器之構造得以簡單。此法之缺點為電壓稍高，因之能力消耗較大（1 噸之 NaOH 約需 3200 kwh），及因其使用水銀，其最初之費用頗大是也。

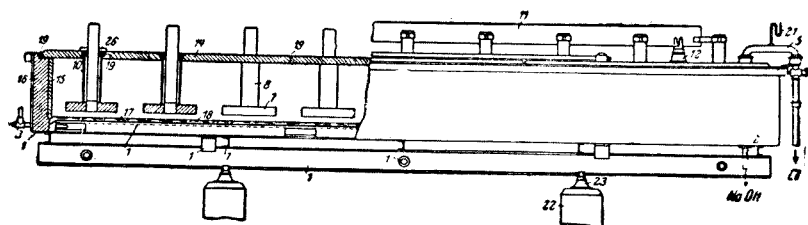
#### 第四節 水平濾過性隔膜法

此式之代表者為 Billiter-Siemens 槽。歐洲，日本及我國多用之

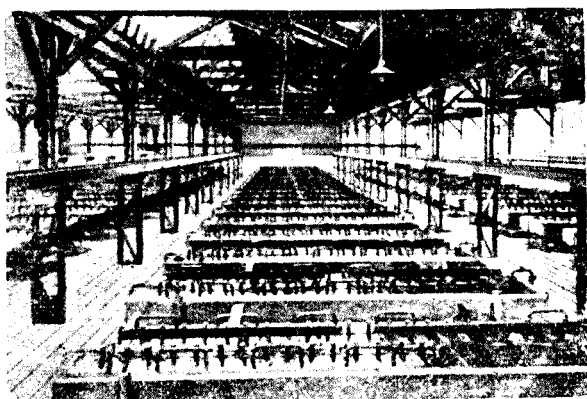
此式之電解槽大抵為鐵板製淺箱。距底部數 cm. 之上，設有水平之堅固鐵網或鐵格以為陰極（圖之 1）。陰極之下為氫氣室。陰極之上有石棉布（圖之 17），隔膜層（圖之 18），石墨陽極（圖之 7，其下



第 24 圖



第 25 圖



第 26 圖

面距隔膜約 6 cm.) 等順序水平安排。其側壁厚塗水泥 (16) 更鋪以陶器板 (15)。其蓋為石製或水泥所製而塗之以瀝青 (參考第五節 4)。

此電解槽之特徵,不獨其隔膜為水平安置,其隔膜層之材料亦甚特別。直立濾過性隔膜式時,片面為酸性他面則為鹽基性,故其隔膜須為耐酸耐鹼之物。且須堪受 0.5~1 m. 之溶液層之壓力。然於此水平式時,隔膜兩面皆浸於鹽基性溶液中,故其隔膜僅屬耐鹼之物即為既足。因其為水平,故粉狀物亦可用之。又其液層普通為 10~12 cm., 極其限度亦以能堪 24 cm. 之壓力即既充足。Billiter 氏依試驗結果採用硫酸鋇中混以長條石棉纖維之泥狀物。調節硫酸鋇沈澱時之條件,能使其粉粒之大小有一定。又加減石棉之混合量,使其透過性能適合於所期待之濃度之苛性鈉液 (減少溶液之透過速度則苛性鈉液成為濃厚)。

**1. 水平濾過性隔膜法之原理** 如上所述,依此法而行電解時,由上部徐徐流入濃厚之食鹽溶液,由下部採集苛性鈉液。氫氣不能透過隔

膜，故不致擾亂液層。因之，此時亦可達成層法之目的。尤以將溶液之上層加熱時，則其比重減小，其成層更爲安定。其液中之成分，自上至下，隨深淺而變化如次。

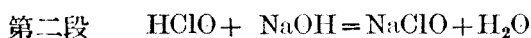
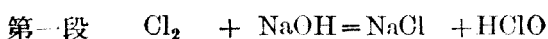
		主要成分		
最上層	酸性強	$\text{Cl}_2, \text{HCl}, \text{HClO}$	} 全部皆含 $\text{NaCl}$	
中層	酸性弱	$\text{HClO}$		
	中性層	$\text{HClO}, \text{NaClO}$		
	鹽基性弱	$\text{NaClO}, \text{NaOH}$ (微)		
下層	鹽基性強	$\text{NaClO}, \text{NaOH}$		

中性層中有  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (爲由食鹽之夾雜物  $\text{Mg}^{++}$  而生成) 之絮狀沈澱浮游其間。  $\text{HClO}$  爲極弱之酸，故非達相當程度之鹼性，不能將之中和。  $\text{HCl}$  則易於中和。溶液由上部流下之速度，使與苛性鈉液由下部上昇之速度恰足相抵，則其中性層能保持一定位置，由陰極方面流出一定濃度之苛性鈉液。若欲得濃厚之苛性鈉液時，則減少食鹽溶液之流入量。如是，則其中性層之位置較爲稍高。

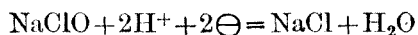
試觀濾過性隔膜之存在對於上述之成層法其影響若何？今假如隔膜之全面積爲 1，其中細孔之面積爲  $S(S < 1)$ ，則溶質及溶液之通路因隔膜之存在縮小而爲  $1:S$  之比。故使電解液靜置，陰極溶液之苛性鈉自然擴散上昇時，亦因隔膜之存在，其擴散上昇之苛性鈉量減少爲  $1:S$  之比。加之，若以  $V$  cm./秒之速度使溶液於電解槽內由上向下而流，則溶液之速度於隔膜之細孔中增加至  $\frac{V}{S}$  而與苛性鈉之擴散上昇對抗。如是，依此兩種原因，隔膜之存在，能減少苛性鈉之非輸出率之擴散量。然則，氫氧離子之輸率的上昇又將如何？隔膜存在之時，離子之通路雖

小而成 1 :  $S$  之比，然其細孔道中之電流密度增加成爲隔膜外電流密度之  $\frac{1}{S}$  倍，因之，離子之移動速度亦隨此比例而增加。是可補償其通過道路之縮小。而其結果，即對於  $\text{OH}^-$  之輸出率的上昇，隔膜之存在恐不生多大影響。

就電流效率而言之，則溶解於陽極溶液之氯( $\text{Cl}_2$ )將苛性鈉( $2\text{NaOH}$ )消耗，如次式所示。



若其進至陰極，則徒然消耗  $2\ominus$  之電流而將  $\text{ClO}^-$  還原。



若此電量能有效用之，則應可生成  $2\text{NaOH}$  者也。故其結果，成爲一分子之氯徒然消耗四分子之苛性鈉。是故，溶解於陽極溶液中之氯( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HClO} + \text{HCl}$ )以少爲宜。對此目的，將溶液上層加熱，乃極合理。氯於飽和食鹽水中之溶解度，於  $25^\circ\text{C}$  時爲  $0.0136\text{M}$ ，高溫之時較此爲小。今假如其溶解度爲  $0.007\text{M}$ ，陰極之苛性鈉液其濃度爲  $3\text{M}$  ( $120\text{ g. NaOH/L}$ ) 則由氯之溶解而生之電流損失不及  $1\%$ 。其次，依  $\text{SO}_4^{2-}$  之放電而生之氫離子（成爲  $\text{HCl}$ ），亦如上所述能中和苛性鈉而招損失。然依全體而計，則水平濾過性隔膜法之電流效率頗良，爲  $90 \sim 95\%$ 。又氫氧離子不能達到陽極，而陽極溶液又爲微酸性，故陽極無氧氣發生，陽極之消耗甚微。又其陽極所生氣體甚爲純粹 ( $\text{CO}_2 < 1.5\%$ ，氧則幾全無之)。雖其所占面積較多，電極間之距離較大，因之電壓稍大，然全體而計，此電解

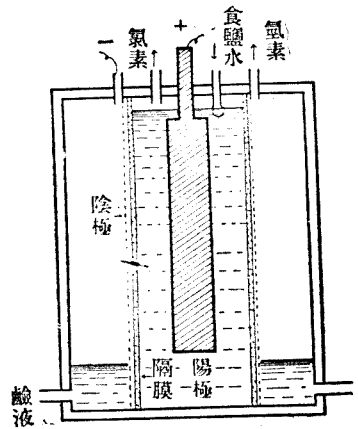


槽實甚優良。

### 第五節 直立濾過性隔膜法

此式最為廣用，其種類亦多。茲將現在廢而不用，然為其始祖之哈格利甫巴德 (Hargreaves-Bird) 槽簡單說明之。2000~3000 amp 之單位者，其電解槽為闊 2 呎，高 5 呎，長 10 呎之鐵箱。沿縱長方向用兩隔膜分之為三室。食鹽水從中央之陽極室通過由石棉，白堊及水泥而製之濾過性厚隔膜，而流入左右兩旁之氣室。苛性鈉液則流落於兩室之底，

然後導之出外。氣室中導入水蒸氣，而將其電解槽加熱。並導入碳酸氣於其中。故其所得非苛性鈉而為碳酸鈉。其引入碳酸氣之理由，大抵由於其當時之構造，陰極之氫氧離子進入陽極室頗速，其電流效率不良，故不得已將易動度大之  $\text{OH}^-$  變為易動度小之  $\text{CO}_3^{2-}$  也 ( $\text{CO}_2 + 2\text{OH}^- = \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ )。因其通入碳酸氣，其



第 27 圖

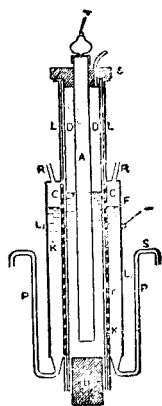
鐵乃易受侵蝕，故槽之內壁塗以水泥，其陰極則使用銅網。惟現今之濾過性隔膜既經改良(不用水泥)，故不再導入碳酸氣，而所得者為苛性鈉。惟導以水蒸氣者則甚多。陰極使用鐵網或多孔之鐵板。至於陽極則 Hargreaves-Bird 所用者為甌壁碳蒸餾器碳 (retort carbon)，現今所用者為石墨。

1. 方形直立濾過性隔膜電解槽 此電解槽之形式最似原始之 Har-

greaves-Bird 式。美國方面特為發達，其形式有諸種。其注重之點，則在於如何而能使其構造簡單，如何而能容易更換其隔膜，如何而能於狹小面積使用巨大電流等是也。茲擇其重要者述之如次。

湯生德 (Townsend) 槽之原形如第 28 圖所示。中央為黑鉛製之巨大陽極 *A*。因其占陽極室之大部，故溶液之容量較少，食鹽之消耗較速，因之其電解液須使之循環於電解槽外，用食鹽使之飽和且使食鹽之固體浮游於其液中，然後復返電解槽以補救之。使溶液循環者僅為此式。下述其他各式，皆無行之者。所用隔膜為 Baekeland 所創製，將氫氧化鐵，氧化鐵粉及石棉粉用苛性鈉液搓練成為泥狀，而塗於石棉布上而成。隔膜之外面即為陰極。以前所用之陰極為平滑之多孔鐵板 *C*，然近年來，則使用波紋狀之物。其目的在於增加有效面積，及減少電解槽電壓。陰極室 *k* 中本來充滿之以煤油。其目的為使生成於陰極面之苛性鈉液迅速成為油中之乳狀質而離開電解場。苛性鈉液之粒子瞬即沈於底部，由出口 *P* 流出。然於近年來，則不充填煤油而使成為氫之氣室。陰極室之外壁 *L* 為鐵板所製。若將之取開，則易容更換其隔膜。槽之底部 *B* 及槽之前後壁（沿縱長方向之兩端之直立壁）為水泥所製，即水泥製之槽體成一形。此槽之內為陽極室，於其左右兩旁裝成陰極室。

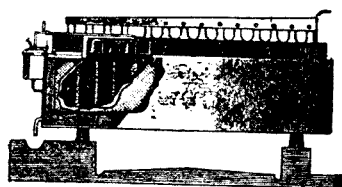
美國阿倫摩爾 (Allen-Moore) 舊式槽，其構造似 Townsend 式。惟其陽極使用小者而數甚多。隔膜為石棉所製。陰極則為氫之氣室而導以水蒸汽。



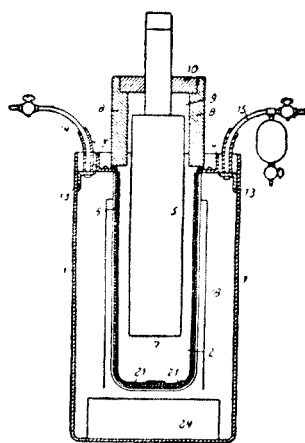
第 28 圖

Allen-Moore 新式槽 (KML 式) 則不用水泥製槽，而使用鋼製之陰極槽。於其槽內，懸垂附有隔膜之陰極。陰極槽之上有水泥製之氯氣室，石墨電極成爲二列而貫通之（參看 Nelson 式槽）。歐洲所用之 de Nora 槽，極似 Allen-Moore 之舊式槽。意大利之玻密略 (Pomilio) 槽，則極似 Townsend 槽，但陰極室中充滿苛性鈉液，其液面較陽極室者爲低，以引起液之滲透。

美國之內爾松 (Nelson) 槽，其槽體多用鋼爲之，而少用水泥者。鋼製狹長箱 (1) 內，有 U 狀多孔鋼板 (6) 爲陰極板，其內面覆以石棉所製之隔膜 (21)。即陰極與隔膜兩者形成 U 狀之袋，其左右兩旁之陰極室於槽底互相連絡，陽極 (7) 之底部亦得利用之。(15) 爲水蒸氣之入口，(14) 爲其出口。第一次世界大戰之時，美國之兵工廠中設置此槽甚多。美國之克勒布斯 (Krebs) 槽爲將 Nelson 槽之各點，加以改良而成者。其陰極如圖所示，成爲二重之 U 字形，陽極則二列排置。且於一槽之內，將此配合 (單位 2000 amp 之二對或三對，並列而造成 4000 或 6000 amp 之電解槽。美國之部克馬克雷 (Buck-McRae) 槽 (第



第 29 圖



第 30 圖

32 圖) 亦為有複室者。

### 2. 圓形直立濾過性隔膜

**電解槽** 此式之最初者，為美國賓夕法尼亞州之製鹽公司(Pennsylvania Salt Manufacturing Co.) 所採用之

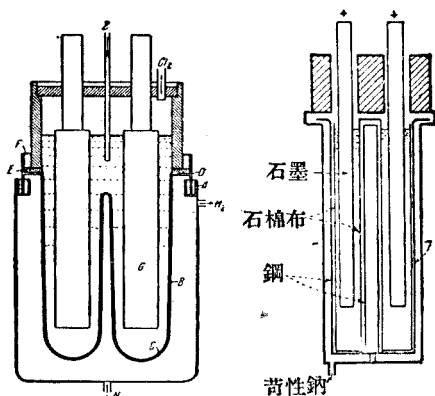
Gibbs 槽。關於圓筒狀之點，舉出極多長處(參考本章第六節)。第 33 圖為 Vorce 氏

將吉布斯(Gibbs)槽改良而成者。電解槽為鐵板所製，其內有圓筒狀多孔鐵板之陰極及同形之石棉隔膜。其中央為陽極室，石墨棒陽極配置其間，成為輪狀(對於 1000 amp 用 2'×2'×36" 者 24 支)。最初之 Gibbs 槽，其陰極室充滿溶液，然其後亦

使之成為氣室。灰勒(Wheeler)槽與服爾斯(Vorce)槽雖有稍異之處，然其大致相同。

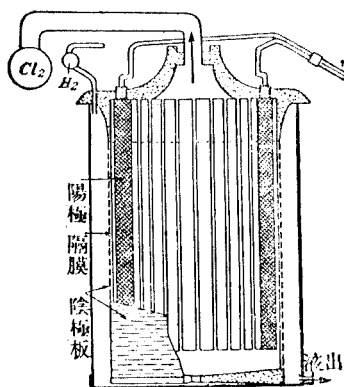
### 3. 氣泡流液式電解槽

Basle 工場所採用者，雖屬直立濾過性隔膜式，然其利用氫氣泡之上騰力，為特異之處。拉丁系之歐洲大陸諸國，



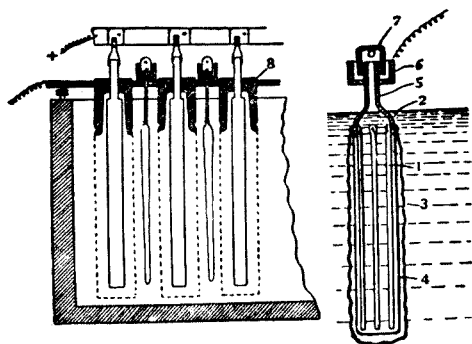
第 31 圖

第 32 圖



第 33 圖

如法、意、瑞士等國皆採用之。陰極由鐵骨（第 35 圖之 1）及鐵網（圖中之 4）構造而成。其發生於陰極之氫氣泡，於溶液中成爲乳狀質而上升，經 2 鐵管，於是兩者分離，氫集於 7 管，溶



第 34 圖

第 35 圖

液則流入 6 渠而復歸電解槽中。依此氫氣泡之上騰力，將溶液推上，同時吸引石棉袋之濾過隔膜（3）外之溶液經過隔膜而入陰極室內，以是而對抗氫氧離子之移動。陽極之石墨亦裝於石棉袋內（第 34 圖）。將如斯之陰極及陽極交互排列爲數列，而成一槽。其槽之大者，有 10,000 amp 之能力。

如上所述，此電解槽有種種特異之點。即（1）陰極室充滿苛性鈉液，（2）利用氫氣泡之上騰力，（3）隔膜成爲二重，即陰極陽極各有隔膜是也。

**4. 濾過性隔膜式諸電解槽之要項** 茲舉其重要者（水平式者亦包括之）之例如次。惟其電壓與隔膜之新舊及電流密度之大小等有關，電能力消耗率不獨與電壓有關，其苛性鈉液之濃度等亦有關係，又雖同一電槽其工作方法亦各不同。故下表所示，只屬一例以供參考者而已。

電 槽 名	單 位 能 力 amp	尺 寸	$\frac{\text{amp}}{\text{m}^2}$	成 績		
				苛性鈉液 濃度 $N$	電 壓 v	能 力 消 費 率 $\frac{\text{kwh}}{\text{kg. NaOH}}$
水 平 式 Billiter-Siemens	200~400 :000	薄 膜 面 m. $\times$ 1 m.	400	3~4	3.4~3.8	2.4~2.7
直 立 式 Townsend	{ 舊 2000~2500 新 4000~5000	8' $\times$ 3' $\times$ 1'	3400	(14~16%)	4 強	3 強
Allen-Moore (KML)	1500	8 $\frac{1}{2}$ ' $\times$ 3' $\times$ 1'2 $\frac{1}{2}$ '	1600	3 強	3.6	2.7
Pomilio	3000	—	—	3	4	2.9
Nelson	1000	6'6 $\frac{1}{2}$ ' $\times$ 2'10'' $\times$ 11 $\frac{1}{2}$ '	1700	2.5	3.75	2.9
Krebs	2000~6000	—	—	2.1~3.4	3.4~3.8	2.5~2.9
Buck-McRae	1500	4'5 $\frac{1}{2}$ ' $\times$ 2'11 $\frac{1}{2}$ ' $\times$ 11 $\frac{1}{2}$ '	3300	2.75	3.6	2.65
Vorce (圓形)	950~1000	26'' 徑 $\times$ 42''	2800~ 2900	2.25~2.63	3.5~3.6	2.6
Basle (氣泡流液)	7000	水 平 面 5.5 m. <sup>2</sup>	1270	2.75~3.25	3.3~4.5	2.5~3.3

5. 直立濾過性隔膜法之電流效率 於直立濾過性隔膜法，其陽極室及陰極室之溶液皆因氣體發散之故，為之充分攪拌，各室之濃度皆得均勻。故濾過性隔膜之一面為苛性鈉液，他面則為氯所飽和而成微弱酸性之溶液。由陽極方面，則溶解之氯（含  $\text{HCl} + \text{HClO}$ ）及氯之離子（由  $\text{SO}_4^{2-}$  之放電等所成酸性）進入於隔膜。由陰極方面，則氫氧離子一方因輸出率之關係為陽極所吸引，他方因濃度之傾斜而進入於隔膜。依予之（原著者）見解，則於理想狀態之時，其氫氧離子及  $\text{Cl}_2 + \text{H}^+$  兩者之量，於化學上互為當量，於隔膜內部適可中和也。如是，溶液之最適當流量（ $V_m$  c. c./秒）表示最大之電流效率。故若其流量較此為少時，苛性鈉

之滲透量較多；隔膜之內部全為苛性鈉液所占，移至陽極之苛性鈉，不僅招電流之損失，且因  $\text{ClO}^-$  之放電生成  $\text{ClO}_3^-$ ，或將石墨氧化，斯極為不良。反之，若其流量較此  $V_m$  為巨時，則其過剩之  $\text{Cl}_2 + \text{H}^+$  移入陰極，故亦生電流之損失。如是，此種電解槽有表示最大電流效率之最適當流量存在之事實，為實際工業家所公認。

濾過性隔膜雖不能減少氫氧離子之輸出率之滲透作用。然依濾過性隔膜之多孔度  $S$ ，將非輸出率之滲透大行減少。此與水平式之處所述者相同。依予之觀察，則電流效率  $P$  及溶液流量  $V_m$  及電流  $I$  三者之間，有近似的關係如次。

$$\text{電流損失} \quad 1 - P = \text{恆數} \times \frac{V_m}{I} \times C_{\text{OH}^-}$$

於某一電解槽，用一定電流及一定電流效率而工作時，若欲使陰極之苛性鈉液之  $C_{\text{OH}^-}$  變大，則宜使其成逆比例而將  $V_m$  減少。又若欲保持其電流效率及得一定濃度之苛性鈉液而增加電流  $I$ ，則其流量  $V$  亦必須比例而增加之。

直立濾過性隔膜式之電流效率，從前為 90% 左右，近年來則變為 95% 左右。若情況優良時，可達 97%。電流之損失原因，除氫氧離子之滲透之外， $\text{ClO}^-$  之陰極還原亦居其一。

### 第六節 鹼鹽水溶液之電解結論

以上所述，為關於各種電解方式者。此節所述，則為其共通之點及其各式之比較。

1. 原料鹽 原料鹽須求其純粹者固無待言。普通  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$

等，須特別注意之。此等物質成爲  $MgSO_4$ ,  $CaSO_4$ ,  $MgCl_2$  而混入。若電解液中含  $SO_4^{=}$ ，則於陽極發生氧氣，侵蝕黑鉛，氯氣中混入碳酸氣，故對於氯之液化或漂白粉之製造皆不適用。 $Ca^{++}$  及  $Mg^{++}$  能將濾過性隔膜之細孔填塞，水銀法時則促進汞齊分解，故皆不宜。

用爲原料之食鹽，雖求其不含此等物質之物，然工業鹽中無有不合此等物質者，故須採用適當之方法以處理之。普通溶解原料鹽時，加以稀薄苛性鈉液（將電解後之液蒸發而收回其中之食鹽時，洗其附着於食鹽上之苛性鈉液而得之），使生成  $Mg(OH)_2$  及  $Ca(OH)_2$  沈澱，或添加碳酸鈉使生成不溶性之碳酸鹽沈澱而除去之。其最困難者爲  $SO_4^{=}$  之除去。若加以氯化鋇，使之成爲硫酸鋇而沈澱，則最爲完善，然費用頗巨。

**2. 電解生成物之處理** 生成之氯，除含水蒸氣之外，極爲純粹。將之採集以供諸種用途（參考第一節）。溼潤之氯能侵金屬，故其導管以陶瓷器或玻璃爲之。氯氣之中含有  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$  及  $N_2$ （由空氣而來）等不純物。水銀法所製之氯則含少量之氫。氧爲由  $SO_4^{=}$  及  $OH^-$  於陽極放電或則空氣之漏入而來。 $CO_2$  爲於陽極發生氧時，其氧之一部侵蝕石墨而生。 $CO_2$  之含量若在 1~1.5% 左右，則視爲良好。若爲製造漂白粉之用時，則  $CO_2$  之存在甚爲不利。水分含量亦必須少。有必要時，可用硫酸將之乾燥。空氣及氧之存在，則用於漂白粉之製造時無所妨礙，惟將氯液化時則屬有礙。

由電解槽流出之液，若用水銀法時，爲濃厚之純苛性鈉液，若用他種方法，則其分解率約在 60% 左右，爲含食鹽之苛性鈉液。將之真空蒸



發，則隨苛性鈉液成爲濃厚時，其中之食鹽陸續析出。因於濃厚之苛性鈉液中食鹽之溶解度甚小故也。又其母液中雖含食鹽，而其結晶不含食鹽之苛性鈉結晶法，亦有研究之者。極濃厚之苛性鈉液，多用開蓋鍋蒸發之。然後移入容器，使之冷卻而變爲固體。蒸發工程全部所需之燃料，對於1噸之苛性鈉約需1~2t之煤炭。

有時即取此苛性鈉液，或導之以氯使成  $\text{NaClO}$  液而供使用。

3. 各種電解方式之比較 實際上，成爲問題者，爲水銀法與濾過性隔膜法。

水銀法消費電能力稍大（苛性鈉 1t 爲 3200~3300 kwh），且必須用價高之水銀。惟其所產苛性鈉全不含食鹽，氯及氫亦皆純粹，又其苛性鈉液較爲濃厚，可節省蒸發所需之水蒸氣。

水平式之濾過性隔膜式，關於利用地面之點，較之他法稍劣。惟其他諸點則甚優良。隔膜之更換，雖較之直立式，極形不便，然極少更換之必要。

近年之直立方形之各種電解槽，其成績皆大同小異。唯如 Townsend 式者，則於動力價廉之處，以製造固體苛性鈉爲目的。故雖用較多之電力，然適於製成濃厚苛性鈉液。Nelson, Allen-Moore 等式，則適用於如紙漿工場等之需要較爲稀薄之苛性鈉液者。圓形之電解槽，其製造簡單且其價廉，又對同一地面能供巨大能力云。其能率亦良。現漸盛用之。

附錄 電解其他鈉鹽之苛性鈉製造法 予(原著者)嘗與仲篤司氏共同研究，欲應用水銀法而處理硝酸鈉及硫酸鈉之溶液。硝酸鈉一物，

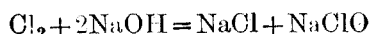
現在所利用者爲硝酸根方面，鈉之方面尙未有極有效用之處。予欲應用水銀法而將之製爲苛性鈉。然終因學識不足，歸於失敗。蓋於水銀電極  $\text{NO}_3^-$  之還原，較汞齊之生成尤爲迅速故也。

至於硫酸鈉則雖能成汞齊，惟電流效率不良。食鹽之時，其生成之氯發散而去，然硫酸鈉時則其生成之硫酸積蓄於其液中故也。關於此點，則雖採用濾過性隔膜法恐亦將陷於同種困難。若使硫酸流去如用食鹽時之氯發散，則其電流效率或得良好。數年前有報告謂俄國發見芒硝之大礦產地，Rawlin 及 Grybanowski 兩氏，用電解法由是而製苛性鈉及硫酸已經成功，將大規模行之云，惟其詳情不明。

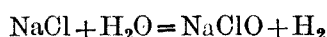
將碳酸鈉或碳酸鉀電解而製苛性鹼類，有時爲有趣之問題。例如收回水電解槽之廢電解液中之苛性鉀是也。

### 第三章 電解漂白液

將食鹽水電解，於陽極發生氯，於陰極發生氫，其溶液中生成苛性鈉時，若使兩者化合，則於其液中。



生成次氯酸鈉(NaClO)。由最初之食鹽而觀之，則依  $2F$  之電量發生變化如次。



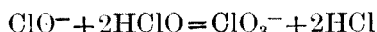
此次氯酸鈉一分子中含有氯一分子之化學當量之有效氧，與漂白粉 [CaCl(ClO)] 同為次氯酸(HClO) 之鹽類。惟漂白粉為鈣鹽，此則為鈉鹽，乃相異耳。鈉之鹽類不論何種，其溶解度皆極大。故次氯酸鈉液於使用中，不生沈澱，是為其便利之處。

是故，電解漂白液實為優良之漂白液。纖維工場皆採用之。然如上法而製造之時，對於一定之漂白力，其食鹽及電力之消費皆較多，如後所述。反不如使用普通之食鹽電解槽，將食鹽水電解，將陽極所發生之氯及陰極所生成之苛性鈉液，於別室使之化合而製次氯酸鈉溶液為有利。故大規模之工場，多有採用此後法之趨勢。而電解漂白液則採用於需要量較小之處。例如洗物工場及水之殺菌等是也。

使用能得良好電流效率之理想的構造時，與陽極鄰接之處，有為氯所飽和之微酸性之安靜液層。與陰極鄰接之處，有苛性鈉液之層。離開兩極之液中心，備受攪拌，兩者充分化合。何則，蓋若於鄰接電極之處，

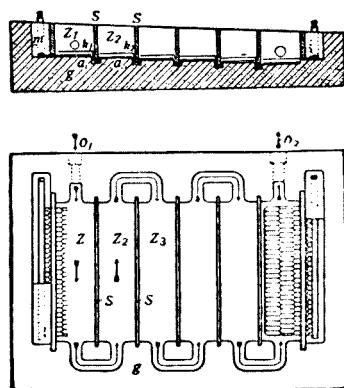
其液既經混合，則於陽極有  $\text{OH}^-$  及  $\text{ClO}^-$  之放電，於陰極有  $\text{ClO}^-$  之還原，而電流效率難得良好故也。 $\text{ClO}^-$  之還原可以添加少量之鉻酸於液中而防止之，然染成黃紅色，故不能供實用。其替代品有土耳其紅油，樹脂酸鈉及氯化鈣等，惟其作用較微。

又溶液為微酸性時，有



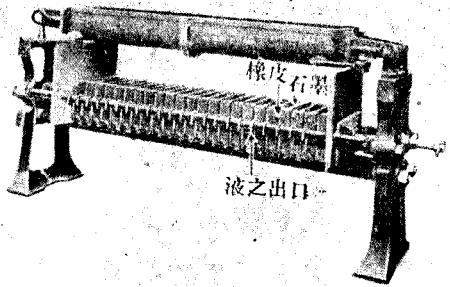
之變化，致次氯酸發生損失。此種損失於溫度愈低時則愈微，此等各種損失隨  $\text{NaClO}$  之濃度增加而愈大，終至達某一濃度時，則雖繼續電解，其有效氧之濃度亦不復增加。如斯之一定濃度，依其電解槽及電解條件而異。溫度愈低，食鹽濃度愈大及陽極電流密度愈大時，此一定濃度愈大。又若其有效氧之濃度未達此一定濃度以前，即停止電解，則對於一定量之有效氧，其電能力之消費較少。然若如是則有濃度較小及食鹽消費量較大之不利。普通多將 10~15% 之食鹽水流入電解槽中而製成有效氯之濃度為 10~20 g./l. (有時則 50 g./l.) 之漂白液。每 1 kg. 之有效氯須費 4~9 kwh 之電力。食鹽之量則每 1 kg. 之有效氯須費 8~15 kg.

實用之電解槽有種種之形式而其大小不一。右圖為刻爾內(Kellner) 式電解槽。用白金及鈦之合金所製之網為電極，水平安置，陽極在下，其上面距 5 mm. 左右則有陰極。陽



第 36 圖

極上面之溶液，依氫氣泡之力充分攪拌，惟陽極之附近則有擴散層成立，而呈前述之理想的狀態。電解槽為水泥或砂岩所製。用玻璃板（ $S$ ）分為數室。



第 37 圖

溶液由  $O_1$  而入，曲折而流，由  $O_2$  而出。電流由  $m_1$  導入由  $m_2$  導出。於 36 室 220 v, 60 amp 之單位，各室使用 2/g. 之白金。

白金價貴，故多採用石墨電極者。第 37 圖所示之 Mather-Pratt 電解槽，為將多數之石墨電極板併列（其中間用橡皮絕緣）如濾壓器（Mather-Pratt 尚製有其他種種形式之電解槽）。各電極為雙極。其電極間之直立扁平室為電解室。食鹽水由上面之溝流入。漂液則由各室之嘴流出。

此外，尚有其他種種之電解槽。

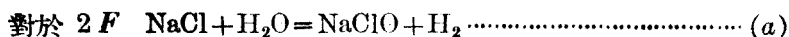
## 第四章 氯酸鹽

**1. 氯酸鹽之用途** 氯酸鹽為強氧化劑，其用途即在利用其氧化力之點。其鹽類中之重要者，為氯酸鉀及氯酸鈉。前者無吸溼性，後者之溶解度大。故對於如靛油染色時所用之氧化劑或雜草除根劑等，使用溶液之用途，則用氯酸鈉。對於炸藥，火柴，煙火等需要固體之用途，則用氯酸鉀。氯酸鹽（過氯酸鹽亦然）用為炸藥之特長，為其製造時不賴硝酸。此為他種炸藥所無。

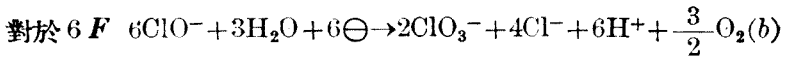
氯酸鹽之製法：有化學法及電解法二種。氯酸鹽昔時用氯及苛性鹼依化學方法製造之。然自 1890 年間電解法興起以來，遂將化學方法驅逐。至近年來，電解苛性鈉及氯之製法非常進步，又氯可以廉價且豐富得之，故所謂間接法者遂乘時而興。即製造氯酸鉀時，亦先將食鹽電解，一面得氯，一面則得副產物之苛性鈉。然後使氯與消石灰起化學作用而生成氯酸鈣 $[\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2]$ 之溶液。取此與氯化鉀行複分解而製氯酸鉀是也。現今雖以直接電解法為普通，惟其與間接法之競爭，實堪注意。

由氯化物依電解法而製氯酸鹽時有二方式。其一為用微酸性液之法，現在普通行之。其他為用中性或鹼性液之法，昔時曾用之，惟因效率不良今既廢之。

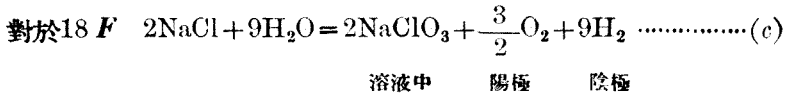
**2. 中性或鹼性液法** 鹼性液法時，與電解漂白水時同樣，其變化先為



此  $\text{ClO}^-$  立即放電，如次式而生  $\text{ClO}_3^-$

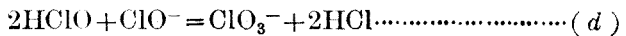


此時於陰極有  $6\text{H}^+$  放電。欲製成 (b) 式之  $6\text{ClO}^-$  時，於 (a) 式須費 12 F 之電量，故其結果，全體為



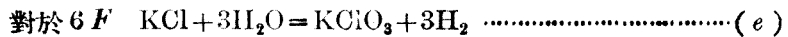
費去 18 F 之電，而積蓄於液中者為 12 當量之  $2\text{ClO}_3^-$ ，其餘之 6 當量則依 (b) 式變化將  $\text{ClO}^-$  變為  $\text{ClO}_3^-$  之形式，對於有效氧之積蓄毫無功效。故全體而計，則其電流效率於  $\frac{12}{18}$  即 66.7% 之時是為最良。是為鹼性液法之缺點。

**3. 微酸性液法之概要** 於酸性液法時，其初亦如電解漂白液時(陽極圈內保持微酸性)發生(a)式之變化，其次則溶液全體起化學變化如次。



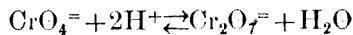
其生成之鹽酸立即使弱酸之次亞氯酸遊離( $\text{ClO}^- + \text{HCl} = \text{HClO} + \text{Cl}^-$ )，故溶液之中無 HCl 之存在。又溶液中  $\text{ClO}^-$  充分存在之時，依 (d) 式之反應，次氯酸之濃度即不生變化。(d) 式之反應必須為 HClO 與  $\text{ClO}^-$  共存之時乃能發生。是以須有少量之遊離次氯酸存在而呈弱酸性時為宜。強酸性時，全部成為 HClO 而無  $\text{ClO}^-$  之存在，鹼性時，全部成為  $\text{ClO}^-$ ，兩者皆不適宜。如是，於液中使起 (d) 式之變化者，是為微酸性液法之基礎。此時其電流效率於理論上可達 100%。

依此法時，其結果如次。



是故，欲微酸性液法得良好結果時，次述諸點極為重要(1)溫度使高以增加(d)式之反應速度。(2)溶液之容積(V)比例於電流(I)而增加之，使(d)式反應量充分比例於I。(3)增加陽極電流密度使陽極圈內之ClO<sup>-</sup>濃度微小以減少(b)式之ClO<sup>-</sup>之放電。於陽極圈內維持Cl<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O $\rightleftharpoons$ HCl+HClO之酸性。

又於陰極有ClO<sup>-</sup>為所還原時，斯為損失。故普通添加少量之重鉻酸鉀於液中而防止之。Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>=</sup>之極微量於陰極還原而為Cr<sup>+++</sup>，因是處為鹼性，遂於陰極之上生成Cr(OH)<sub>3</sub>之薄膜。此物能防止發生期之氫與液中之ClO<sup>-</sup>接觸，妨礙ClO<sup>-</sup>之還原。據Grub<sub>3</sub>及Buckhardt兩氏之研究，稱為若採用無光澤之鍍鉻之鐵或銅或鎳為陰極時，則雖不添加重鉻酸鉀亦可防止ClO<sup>-</sup>之還原。此研究頗為有趣。重鉻酸鉀且能自動調節溶液之酸度。溶液中有ClO<sup>-</sup>時，重鉻酸鉀即能使弱酸之HClO遊離，而其自身成為黃色之CrO<sub>4</sub><sup>=</sup>(Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>=</sup>+H<sub>2</sub>O+2ClO<sup>-</sup>=2CrO<sub>4</sub><sup>=</sup>+2HClO)。若酸性太強時(例如於陽極生成過剩之HCl時)，則有如次式之反應以減少其酸性。



溶液中不宜含有能助ClO<sup>-</sup>分解為Cl<sup>-</sup>+ $\frac{1}{2}$ O<sub>2</sub>之接觸劑，如Ca<sup>++</sup>及Ni<sup>++</sup>等。

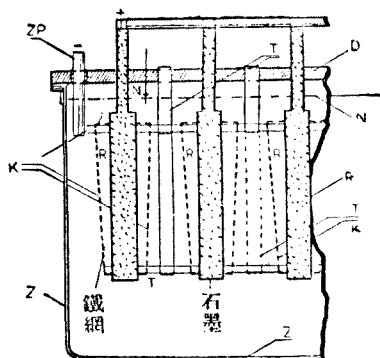
**4. 電解槽之構造** 其重要問題在於陽極。昔時概用白金。白金陽極由電位而言，或由不溶性而言，皆極良好，可惜價貴耳。氧化鐵電極其價雖廉，惟導電性不良，OH<sup>-</sup>容易放電(發生氧氣)，及促進ClO<sup>-</sup>之



分解，故不得稱之為優良。現今多用石墨。此物雖有消耗，然較白金為廉，故宜用為巨大電極，即用小電流密度 ( $3 \sim 5 \text{ amp/dm}^2$ )，且於不甚高之溫度 ( $40 \sim 50^\circ$ ) 而行電解。又用亞麻仁油滲透石墨以減少其多孔性，則消耗較少。陰極多用鐵為之。電解槽為鑄鐵，或內覆鉛板之鐵板，或水泥所製。鐵製之時，將之連結於陰極。

右圖所示為挪威之安革爾 (Angel) 電解槽之概要。石墨陽極 (R) 之左右有鐵網之陰極 (K)。兩極之距離愈下愈狹，如是可使石墨面之電流密度得以均勻。若全為平行，則

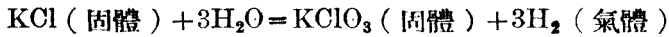
於石墨板之上部電流通過較多，而其侵蝕以之較大。鐵網用鐵框張之。D 為石製之蓋。陽極電流密度為  $3 \sim 4 \text{ amp/dm}^2$ ，於  $50^\circ\text{C}$  行電解。製造氯酸鈉時，用食鹽溶液為電解液。隨氯酸鈉之生成，補加食鹽於其中，以製成濃度之氯酸鈉液。其後將之冷卻，使成氯酸鈉



第 36 圖

之粗製結晶。其殘液則更飽和之以食鹽，再將之電解。粗製結晶使於水中再行結晶。製造氯酸鉀時，則用食鹽及氯化鉀之混合液以為電解液。 $\text{ClO}_3^-$  多量生成之時，其溶解度較小之氯酸鉀結晶而出。

5. 收得率 依予 (原著者) 所觀察則將氯化鉀及氯酸鉀之固體共存其間，而氯化鉀及氯酸鉀兩者皆既飽和之溶液，電解而生成固體氯酸鉀時，其理論分解電壓為  $1.42 \text{ v}$  ( $25^\circ$ )。此時相當於下式之反應。



由此而計，其理論電能力需要量為 1.87 kwh/kg.  $\text{KClO}_3$ 。於實際上，其電壓為 4 v (用石墨陽極)，電流效率為 80~90%，電能力需要為 6~7 kwh/kg.  $\text{KClO}_3$  左右，電能力效率為 30%前後。

## 第五章 過氯酸鹽

過氯酸鹽如氯酸鹽為強氧化劑。過氯酸鹽，其危險性較少，吸溼性又小，且有效氧之量甚多，故多數用途，以此為良。但其價貴。氯酸鹽及過氯酸鹽同為不用硝酸之炸藥原料，前既述之。過氯酸鹽中其最重要者為過氯酸鉍。用為炸藥。爆炸之時，不遺留固體物質，是其較優於過氯酸鉀之處。

製造過氯酸鹽時，最初先將氯酸鈉電解而製成溶解度巨大之過氯酸鈉之濃厚溶液，然後將之使與適當鹽類行複分解而製成需要之鹽。過氯酸鉍由過氯酸鈉及氯化鉍製之。

以製造過氯酸鹽為目的而電解時，對於



之陽極氧化，其陽極電位必須達充分之貴。現在除用白金陽極之外，無可用者。石墨則為之消耗，氧化鐵電極則能達充分之高電位。又增加陽極電流密度及減低溫度時，能使電位變高。陰極用鐵為之。液中加以重鉻酸鉀以防  $\text{ClO}^-$  之還原。

製造過氯酸鉍為目的而電解氯酸鈉時，必須電解至其液中完全不含  $\text{ClO}_3^-$ 。複分解後，若有氯酸鉍存在之時，其過氯酸鉍甚為危險。過氯酸鉍可依再結晶法而精製之。於實際上，所需能力約為  $3 \text{ kwh/kg. KClO}_3$ ，然依予（原著者）之考察，則理論上宜為  $0.4 \text{ kwh/kg. KClO}_4$ 。

## 第四篇 電解氧化及還元

廣義的言之，凡電解分解之際，起於陽極之變化，概係氧化，起於陰極之變化，概係還元。唯本篇所述，係狹義之氧化還元，電解液中之所生之物質，可為化學製品者也。

關於電解氧化及還元，實驗的研究甚多，尤於有機化學方面為然。惟利用之以製造有機化合物之工業則甚少。其原因當於後述之。無機化合物及工業藥品之應用電化學而製成者甚多。

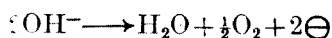
### 第一章 電解氧化之理論

電解氧化所用之陽極為不溶性。起於不溶性陽極之電極反應雖多，但可大別為兩類：一則發生氧氣，他則殘留氧化產物於電解液中。是以電流之消費於發生氧氣者，自電解氧化言之，可謂為損失。不至發生氧氣之電流，始有用於氧化反應。

1 AH 之電流，理論上可發生 209 c. c. (0°, 1 atm.) 之氧氣。若實際上發生  $x$  c. c.，則

$$\text{氧化之電流效率 } p = \frac{209 - x}{209}$$

電解之目的，不在發生氧氣，而在氧化作用，故必須抑制氧氣之發生。由下之反應



發生 1 a.m. 氧氣之電位如下：

$$E_{\text{O}_2} = E^{\circ}_{\text{O}_2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\alpha_{\text{H}_2\text{O}}}{\alpha_{\text{OH}^-}^2} + \pi_{\text{O}_2}$$

在 25°C.，則其值如下。但  $p_0$  為純水之蒸氣張力， $p$  為溶液之水蒸氣張力， $\pi$  為過電壓：

$$E_{\text{O}_2} = E^{\circ}_{\text{O}_2} + \frac{0.05915}{2} \log \frac{p/p_0}{\alpha_{\text{OH}^-}^2} + \pi_{\text{O}_2}$$

欲抑制氧氣之發生，務宜將  $E_{\text{O}_2}$  提高。式中之  $p$  係隨液之性質及濃度而一定，難以自由變更，且其變動之範圍亦甚小。其能大大的變化者，唯  $\alpha_{\text{OH}^-}$  與  $\pi$  而已。減少液之  $\text{OH}^-$  活量（即增加酸性），係一種極有效之方法。故強電解氧化，多用強酸性液。但因化學變化之關係，不宜用酸性者亦有之。

**過電壓** 左右  $\pi_{\text{O}_2}$  值之第一要素，為陽極材料。材料以平滑白金為最良。故最強之電解氧化，皆用此種陽極。次於白金者，為被覆有  $\text{PbO}_2$  之鉛極。第二種要素，則宜增加陽極電流密度與降低溫度。但密度大溫度低，陽極之氧氣發生固可抑制，而電解氧化反應自身，亦因之而變為困難。兩方影響之孰大，雖無一定，但在困難之電解氧化，則抑制氧氣發生之影響，多較壓抑氧化反應之影響為大。故增加陽極電流密度與降低溫度，為電解氧化之普通手段。

上述之方法，係關於抑制氧氣發生者，惟用接觸劑以增加反應之速度，亦屬良法。陽極自身，有成為接觸劑者。有時則須另加接觸劑於溶

液。例如將蒽 (anthracene) 氧化時，另加銻鹽為接觸劑。Ce<sup>+++</sup> 氧化蒽，而已則還元為 Ce<sup>++</sup>，旋復電解氧化為 Ce<sup>+++</sup>。

電解氧化反應，由其難易區別之，可分兩類。其一氧化困難，氧氣隨之而生者。其二則起於氧氣發生之電位 ( $E_{O_2}$ ) 以下之電位，而不發生氧氣者。在前者則抑制氧氣之發生，固可增加電流效率。即在後者若對於氧氣之發生，加以抑制，則可擴大電解條件（如溫度，電流密度等）之應用範圍，亦屬便利。

電解氧化反應，可分為以下數種：

- (1) 陽離子價之變動 例
- a. 陽離子價之增加  $Fe^{++} \rightarrow Fe^{+++} + \ominus$
- b. 陰離子價之減少  $I^- \rightarrow \frac{1}{2}I_2 + \ominus$
- c. 由陽離子變為陰離子  $2Cr^{+++} + 3O + 4H_2O \rightarrow Cr_2O_7^{=} + 8H^+$
- (2) 陰離子之重合  $SO_4^{=} + SO_4^{=} \rightarrow S_2O_8^{=} + 2\ominus$
- (3) 離子的氧原子之增加  $ClO_3^- + O \rightarrow ClO_4^-$
- (4) 非電解質之氧化  $C_{14}H_{10} + 3O \rightarrow C_{14}H_5O_2 + H_2O$   
蒽 蒽醌

上列氧化反應之速度，各不相同。綜述其大要，則屬於 (1)b 者，過電壓最少。觀其反應式，則電子似係直接授受。(1)a 則異於此，其過電壓大，陽極之發生期的原子氧 ( $2Fe^{++} + O + 2H^+ = 2Fe^{+++} + H_2O$ )，似係反應之實際的動機。(2)之重合，有謂由於發生期氧者。但謂先由  $SO_4^{=} \rightarrow SO_4^- + \ominus$  生  $SO_4^-$ ，互相重合，其關係有如  $H + H \rightarrow H_2$ ， $Cl + Cl \rightarrow Cl_2$ ，亦未嘗不可。因  $SO_4^{=}$  之放電，須有高電位，欲於電極

之附近生發生期  $\text{SO}_4^-$ ，則必須有大陽極電流密度。(3) 與 (4) 均必需發生期氧。(2),(3),(4) 之三種，多屬最困難之電解氧化。

電解氧化有多數之優點。其主要者：(1) 他種方法不能達到之高度氧化，可由電解達到之；(2) 不用氧化劑，故製品之中，不致混入氧化劑或還元產物，製品甚為純粹，可免煩難之分離工作，手續簡單；(3) 將電解氧化之條件變更，則可調節氧化之程度

## 第二章 由電解氧化製造無機氧化劑之方法

### 第一節 赤血鹽

鐵氰化鹼金屬之最重要者為赤血鹽  $K_3FeCy_6$ 。其化學的製法，普通用氯氣氧化黃血鹽  $K_4FeCy_6$  之溶液，使溶液中生赤血鹽與氯化鉀。由此製造純赤血鹽，頗為困難，不若電解法之簡便，故電解法成為現在通用之方法。

電解之際，陽極之反應為  $FeCy_6^{3-} \rightarrow FeCy_6^{2-} + \ominus \dots\dots\dots (a)$

在陰極則發生氫氣，其量與上式相當。故電解槽全體之反應，可總括之如下式， $KOH$  亦同時生成：

每  $1F$   $K_4FeCy_6 + H_2O = K_3FeCy_6 + KOH + \frac{1}{2}H_2 \dots\dots\dots (b)$

(a)式之氧化，係屬於前節之 (1)b。照一般之通則，其電位在氧氣發生之電位以下，則極其容易，電流效率幾達 100%。故凡屬不溶性材料，皆可用為陽極。普通所用者為鎳或石墨。電極圈內之  $FeCy_6^{3-}$ ，以愈濃為愈佳，故液宜濃厚。溫度上昇，則向電極圈內擴散之速度增加，對於電解氧化，亦有良好影響。惟自  $50^\circ$  以上，則赤血鹽漸漸分解，陽極之上，生氧化鐵之膜， $FeCy_6^{3-}$  之氧化，為之妨礙，而促進氧氣之發生，殊屬不宜。故電解宜在  $40 \sim 50^\circ$  間行之。電解進行之間，陸續補充黃血鹽，赤血鹽則析出結晶。

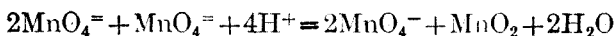
$FeCy_6^{3-}$  易在陰極還元，而普通之還元防止劑，不足以阻止之，故普



通用隔膜隔離陰極，而以鹼類為陰極液。如是則陰極之  $\text{OH}^-$ ，由輸率之作用，通過隔膜而入於陽極室。若陽極液之鹼性度過大，則更換新液。關於無隔膜之電解，近來有所研究。

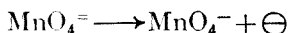
## 第二節 高錳酸鹽

製造高錳酸鉀之普通方法，係將二氧化錳礦和苛性鉀燒熔，利用空氣中之氧氣，化為錳酸鉀 ( $\text{K}_2\text{MnO}_4$ )，用水抽出之，再用氯氧化此抽出液，或噴入碳酸氣於液中，使成高錳酸鉀 ( $\text{KMnO}_4$ )。用碳酸法時， $\text{MnO}_4^-$  自身之一部，成為氧化劑，而氧化他部：

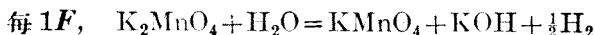


唯其時已熔化之錳，一部分又復變為  $\text{MnO}_2$ 。

然用電解法，則在陽極起下列之變化：



在陰極則發生與此相當之氫氣。故電解浴全體所起之反應如次式，並生遊離之苛性鉀。理論上每 1 kg. 之  $\text{KMnO}_4$ ，需用 170 AH。



陽極之材料，以鎳為佳，鐵亦可用。在陽極所成之  $\text{MnO}_4^-$ ，不免為陰極所還元，故有用隔膜，使  $\text{MnO}_4^-$  與陰極之鹼性液隔離者。近年來則多不用隔膜，而極度增大陰極之電流密度，使不易起還元。如此則電流效率雖較低，但電壓較小，是以有利。例如以鐵棒為陰極，使其電流密度增至 90 amp/dm.<sup>2</sup>，而以包圍此鐵棒之鐵板為陽極（其電流密度為 9 amp/dm.<sup>2</sup>）。在 60° 之溫度，以 2.7 v 前後之電壓而行電解。平均

電流效率約 65%，其成績約 0.7 kwh/kg.  $\text{KMnO}_4$ 。

電解之後，鹼液漸濃， $\text{KMnO}_4$  之量已多，乃冷卻溶液，使高錳酸鉀析出結晶，母液則再用以浸出熔塊。

此外則用電爐還元錳礦，先製成鐵錳合金。以此合金為陽極，鐵為陰極，苛性鹼類為電解液而行電解，則錳成為  $\text{MnO}_4^-$  而溶解，亦可得高錳酸鈉 ( $\text{NaMnO}_4$ ) 或高錳酸鉀。美國方面曾用此法。

### 第三節 鉻酸鹽

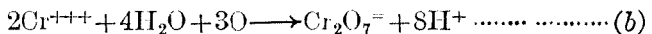
用電爐由鉻鐵礦製造鉻鐵合金 (ferrochrome)，鑄成板狀或棒狀，以之為陽極，苛性鹼為電解液，用隔膜在常溫附近而行電解（陽極電流密度約  $10 \text{ amp/dm}^2$ ），則得鹼金屬之鉻酸鹽（參照東京工業試驗所，飯田及增田兩氏之研究）。

重鉻酸能起下之反應，



故常用為有機物之氧化劑。如製造茜素 (alizarin) 之原料蒽醌，係利用 (a) 式之反應，由蒽之氧化而成。收回用後之鉻酸，普通多用電解氧化。

在此氧化電解，由 6 F 之電量，陰極則  $6\text{H}^+$  放電，而發生  $3\text{H}_2$ 。在陽極則  $6\text{OH}^-$  放電，產生三原子之發生期氧，而起下之氧化作用：



若將  $\text{SO}_4^{=}$  一併考慮之，則 (b) 適為 (a) 之逆反應。

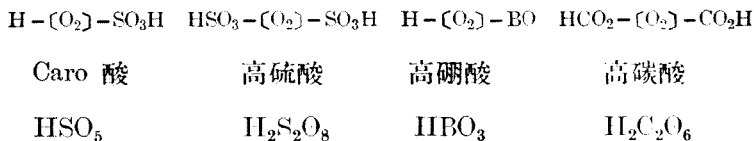
此氧化因須用頗高之電位，故用鉛陽極。蓋鉛極表面之二氧化鉛，具有大過電壓，且有接觸的效果故也。為欲防止陰極之還元，普通用隔

膜，使電解液先入陰極室，後入陽極室。 $H^+$  在陰極室放電於陰極，發生氫氣， $SO_4^{2-}$  則由輸率之作用，通過隔膜而入陽極室，在陽極上起(b)式之反應，而再生重鉻酸。電流密度  $3 \text{ amp/dm}^2$ ，溫度  $50^\circ$  時之電流效率為  $70 \sim 90\%$ 。用  $3.5 \text{ v}$ ，每  $1 \text{ kg.}$  之  $CrO_3$ ，需  $3 \sim 4 \text{ kwh}$  之電力。

此外關於不用隔膜之方法，或加少量之物質，以增加電流效率之方法，均有所研究。

#### 第四節 高酸，高硫酸及過氧化氫

過氧化氫可視為一種之二價酸  $[O=O] \begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown H \end{matrix}$ 。用酸根取代其氫原子而成之物質，稱為高酸 (per-acid)。高酸與水化合，多成過氧化氫。高酸自身，大都易生變化。唯其鹽類則較安定，可供實用者不少。



高酸及其鹽類皆為氧化劑，其用途皆利用此性質者也。在實用上重要者，為過氧化氫，高硫酸鹽及高硼酸鈉。

製造高酸及其鹽類，必須用強氧化力。非藉電解氧化，則不能製成者不少。此種困難之電解氧化，須有極高之陽極電位而後可。而平滑白金陽極，大電流密度，低溫等，均為其必需條件。原鹽溶液亦以濃厚為宜。

高酸鹽之最重要者為高硫酸鹽及高硼酸鹽。高硫酸銨  $(NH_4)_2S_2O_8$  之製法，係以平滑白金箔，白金網或白金線為陽極，電流密度常保持在

30~50 amp/dm.<sup>2</sup> (若能在 100 amp/dm.<sup>2</sup> 以上則更佳)。電解液以愈濃爲愈佳，其濃度宜近飽和，加少許之硫酸於液中，在 30~35 而行電解。電解之間，陸續加入硫酸銨，則高硫酸銨析出結晶。至防止陰極還元，有用隔膜者（電流效率 85~95%），又有不用隔膜（浴電壓 6~7 v）而加少許之硫酸鉀於電解液者。陰極可用鉛。此外又有增加陰極之電流密度，以減低還元效率。或加強硫酸以減少高硫酸銨之溶解度，藉以防止還元之方法。工業用之電解槽，電流約 1500 amp，長 2.6 m，高 1~1.3 m，闊 1~1.5 m。1 kg. 之  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  約需 2~2.5 kwh。

製造高硫酸銨所用之電解液中，若預加硫酸鉀，則可製成高硫酸鉀。高硫酸鉀不易溶解，故析出爲結晶。

關於高硫酸鹽之生成機構，衆說不一。有謂  $\text{SO}_4^=$  之陽極放電所成之發生期  $\text{SO}_4^-$ ，重合而成高硫酸 ( $\text{SO}_4^- + \text{SO}_4^- = \text{S}_2\text{O}_8^=$ ) 者，此說似較妥當。故高硫酸形成之必需條件有二，一爲  $\text{SO}_4^=$  之放電，他爲放電之位置，宜非常接近。電解之所以須用高電位與大電流密度者，即由於此。

高硫酸及其鹽類之最大用途，厥爲過氧化氫之原料。現今之過氧化氫，大都由高硫酸法而成。歐洲大陸全產額之 90%，都用此法。用過氧化鋇法者，僅 10% 而已。高硫酸法可分三種。

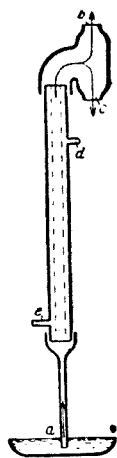
第一爲銀行團電化工業法 (Consortium für Elektrochemische Industrie)。先用白金陽極在低溫電解硫酸 (其比重在常溫約 1.3~1.45)，則生高硫酸。高硫酸水解時生過氧化氫與硫酸。故電解後熱之，則縮出者爲過氧化氫，凝縮之即成液體。而留於器中者爲硫酸，可再用以電解。高硫酸之分解式如下：



則昇至  $b$ ，在上部凝縮為液體。製造每 1 kg. 之 30%  $H_2O_2$  水溶液，約需 15 kwh.

現在用第一法者，除奧國之 Weissenstein 外，尚有三工場。用第二法者有 Hillriegelskreuth 等五工場。用第三法者，亦約有五工場。世界上過氧化氫之年產額 (1929) 約 4000 t.

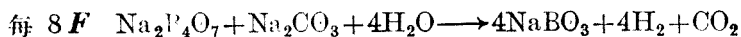
高硼酸鈉 ( $NaBO_3 \cdot 4H_2O$ ) 用為上等物質之漂白洗滌劑，從前係由硼砂 ( $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ) 溶液與過氧化氫溶液之化合而製之，近年來則多用電解法，其年產額約 10000 t，幾達全產額之半。



第 39 圖

製造高硼酸鈉之電解法，係加碳酸鈉（但不可用苛性鈉）於硼砂之水溶液，用白金為陽極，陰極為錫管，而兼冷卻之用。在  $15^\circ$  以下之低溫行電解。此外有用鍍有白金之鈿或白金與鈿之合金為陽極之專利特許。其防止陰極之還元，則或用隔膜法，或加重鉻酸鉀。

若將陰極之氫氣一併考察之，則電解液中之反應如下式：



$Na_2B_4O_7$  及  $Na_2CO_3$  宜時時補充之。電解液宜循環，而收集  $NaBO_3 \cdot 4H_2O$  之結晶。每 1 kg. 之高硼酸鈉約需 6 kwh.

高碳酸鉀 ( $K_2C_2O_6$ ) 之製法，係以白金陽極，在低溫 ( $-16$ ) 電解碳酸鉀之飽和溶液，則高碳酸鉀析出結晶。歐戰中，德國硼砂告罄，曾製造高碳酸鉀，用為高硼酸鈉之代用品。

### 第五節 電解臭氧

用白金爲陽極及極大之電流密度(50~80 amp/cm.<sup>2</sup>), 在低溫將硫酸(比重約 1.1)電解, 則陽極氧氣中, 含有頗多之臭氧。若併用適當之交流, 則其濃度更大。臭氧濃度有大至 37% (以重量計)者。

### 第三章 電解還元

水溶液電解之際，起於陰極之反應，種類頗多。茲為便宜起見，大別之為三類。(1)析出金屬者(如  $\text{Cu}^{++} + 2\ominus \longrightarrow \text{Cu}$ )，(2)發生氫氣者，(3)溶液中之某物質被還元者。本章所述，係關於第3類之還元作用。本章姑假定電解時陰極不析出金屬，故陰極之反應，為氫氣之發生與電解還元之二者而已。由電解還元之見地言之，則電流之消費於氫氣之發生者，乃一種浪費。故氫氣之發生，必須設法抑制之。

氫氣發生於陰極之過程：(1)為  $\text{H}^+$  之放電，形成原子狀態之發生期氫， $\text{H}^+ + \ominus \longrightarrow \text{H}$ 。(2)原子氫在電極上，化合為分子( $\text{H} + \text{H} \longrightarrow \text{H}_2$ )。(3)多數之分子聚成氣泡而發散。第二段之化合，係緩慢之反應。原子狀態之氫，蓄積於陰極之上，誘生逆起電力，而成氫之過電壓  $\pi_{\text{H}}$  (參照第二篇第二章)，陰極於是有還元力。電極之氫過電壓若大，則其所蓄之原子氫亦多，而呈強還元力。發散 1 atm. 之氫氣，不可不將電位降低至  $E_{\text{H}}$ ：

$$E_{\text{H}} = 0.0001984 T \log \alpha_{\text{H}^+} - \pi_{\text{H}}$$

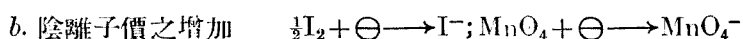
起容易之電解還元時，電位較  $E_{\text{H}}$  為高，不發生氫氣。而困難之還元，則起於  $E_{\text{H}}$ ，同時發生氫氣。在容易之還元，則降低  $E_{\text{H}}$ ，可以擴大其電解條件(電流密度，溫度，液之濃度等)之範圍。在困難之電解還元，則可增加電流效率。不可能之還元，往往因降低  $E_{\text{H}}$  而化為可能。降低  $E_{\text{H}}$  之方法，以增加  $\pi_{\text{H}}$  為最有效。故陰極材料，以水銀、鉛、鋅、鎬



等爲宜。水銀之還元力最大（ $\pi_H$  最大），鉛次之，鋅又次之，鎘更小。鐵及鎳之還元力均弱。其次則降低電解溫度，亦爲有效之方法。添加接觸劑於溶液之中，亦往往可得良好之結果。

電解還元之種類頗多。屬於 1a, 1b 者，多係容易之還元。

### 1. 離子價之變動



電解還元之經實驗室的試驗者甚多，其曾得良好結果者亦不少。在有機化學上，其例尤多。電解還元法具有種種之特點。以其不用還元劑，故製品不含還元劑及還元劑之氧化產物，可省精製之手續。調節各種條件如電極材料，電流密度，溫度及液內之氫離子濃度等，則可任意制御還元反應之程度。電解還元法具有如此之特點，而工業上至今猶無用之者。例如關於低亞硫酸鈉（離子爲  $S_2O_4^{=}$ ）之電解的製法，研究甚多，然皆不能工業化。現今由電解還元法而成之工業製品，想不過極少數而已也。

電解還元法之不供實用者，蓋由於鋅、鐵、錫等賤價之金屬，均可用爲還元劑，即氫氣亦甚便利。多數之還元反應，均可由此以達目的，而不需電的設備故也（可參照次章）。然而氮之還元爲氨，與不飽和油脂之加氫，皆利用電解氫。是無異間接的利用電解還元者也。

## 第四章 有機化合物之電解氧化及還元

電解氧化及還元，在有機化學之研究上，自昔已多用之。蓋電化學的方法，甚為便利，且反應之非藉電的方法，則不能成功者亦不少。

電解還元所用之電極，以氫過電壓較大之水銀、鉛或鎘為宜。羧基 ( $-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$ ) 還元為醛元 ( $-\text{CHO}$ )。醛元還元為第一醇 ( $-\text{CH}_2\text{OH}$ )；酮 ( $-\text{CO}-$ ) 還元為 pinacone [ $-\text{C}(\text{OH})-\text{C}(\text{OH})-$ ]，第二醇 ( $-\text{CHOH}-$ ) 或碳化氫 ( $-\text{CH}_2-$ )。醯亞胺 ( $\begin{array}{l} -\text{CO} \\ \diagdown \\ \diagup \\ -\text{CO} \end{array} \text{NH}$ ) 還元為 ( $\begin{array}{l} -\text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \diagup \\ -\text{CO} \end{array} \text{NH}$ )。醯胺 ( $-\text{CONH}_2$ ) 還元為胺 ( $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ )。碳之不飽和鍵，則還元為飽和鍵。至硝基 ( $-\text{NO}_2$ ) 之還元則較複雜，如硝基苯之硝基，可還元為  $-\text{NO}-$ ， $-\text{NHOH}-$ ， $-\text{NH}_2$ ， $\begin{array}{c} -\text{N}-\text{N}- \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$ ， $-\text{NH}-\text{NH}-$ ， $-\text{N}=\text{N}-$  等。

陽極氧化，以白金，二氧化鉛或鐵為陽極。第一醇氧化為醛或酸。第二醇氧化為酮，或其碳鏈在酮基處斷絕。酸之鹽電解，則或成碳化氫 (Kolbe 反應： $\text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{CH}_3\text{CO}_2^- \longrightarrow \text{CH}_3\cdot\text{CH}_3 + 2\text{CO}_2 + 2\ominus$ )，或成醇 (如  $\text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{OH}^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}_2 + 2\ominus$ )。碳化氫自身之氧化，雖屬困難，但亦非不可能。例如加蒽於硫酸，並加硫酸鈾 ( $\text{Ce}^{+++}$ ) 少許，以鉛為陽極而行電解，則得蒽醌。

如上所述，可知電解氧化及還元，在有機化合物之合成上，應用頗廣。然其工業的應用，則甚為稀少。數年前美國之電化學會，曾特調查有機電化學 (其調查要點為電解氧化及還元) 之實用範圍。據其結

果，則有機化合物之由電解製成者，僅對位氨基醇等二三種而已云。其原因雖頗複雜，而其主要者，約有以下數端：(1)須有電的設備，(2)無大量的需要，(3)有機物多不能溶於水，其醇溶液，亦為不良導體，(4)有機溶劑之價昂，(5)工場面積，因電解設備而須擴大。蓋化學的反應，起於容器內之全部，而電解反應，只可起於電極之表面。故工場平面，自非擴大不可。

然而根本原因，則以從來之研究，鮮有以工業的應用為其目標。電解氧化及還元，原具有種種之特點。苟能由工業的見地，加以研究，則其實用的效果，當非淺渺也。

## 第五篇 關於重金屬之電解

### 第一章 金屬之陽極處理

#### 第一節 難溶性鹽之電解的製法

以重金屬爲陽極，而電解液所含之陰離子能侵蝕該金屬及使之沈澱者，則電解時，產生該金屬之難溶性鹽。例如以鉛爲陽極，加  $\text{NaClO}_3$  與  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  於液中而電解之，則陽極之鉛溶解： $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{++} + 2\ominus$ 。因液中存有  $\text{CrO}_4^{=}$ ，乃成  $\text{PbCrO}_4$  之沈澱。苟液中無  $\text{ClO}_3^-$ ，則  $\text{PbCrO}_4$  附着於陽極面。若有  $\text{ClO}_3^-$ ，則爲陽極所吸引，唯  $\text{Pb}(\text{ClO}_3)_2$  不成沈澱，故陽極圈內蓄積多量之  $\text{ClO}_3^-$ 。 $\text{CrO}_4^{=}$  亦爲陽極所吸引。 $\text{CrO}_4^{=}$  與  $\text{Pb}^{++}$  相合，乃在陽極之近傍，形成鉻酸鉛，沈於槽底。

應用此原理，可製成各種之難溶性顏料。此係盧考 (Luckow) 氏所發明，故又稱爲盧考法。至沈澱粒之大小及其組成，則隨製造時之條件而異。如上述之例，電流密度愈大， $\text{Pb}^{++}$  之供給愈速，則鉻酸鉛之沈澱亦愈速，而生多數之小粒。侵蝕劑與沈澱劑之比量，亦與粒之大小有關係。沈澱之組成，往往隨液之或爲酸性或爲鹼性，而略偏於酸性或鹼性。茲舉數例如下（見次頁之表）。

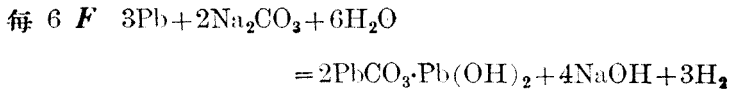
美國之 Anaconda Lead Products Co. (East Chicago, Ind.) 用 Sperry 法，製造鉛白，年產額約一萬噸。其規模之大，當爲世界第一。

製 品	陽極材料	液 之 成 分		溫度	電流密度 陽極 amp./dm. <sup>2</sup>	kwh/kg. 製 品
		侵 蝕 劑 濃度 g./l.	沈 澱 劑 濃度 g./l.			
鉛 白 (鹼性碳酸鉛)	鉛	NaClO <sub>3</sub> 13.5 或 NaCH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> 1.5 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	常溫 ~50°	0.24	約 0.3
鉻 酸 鉛	鉛	NaClO <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> ·CrO <sub>3</sub>	常溫	0.24	—
砷 酸 鉛 (PbAs <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	鉛	NaClO <sub>3</sub> 10~20	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 0.5	常溫	2 弱	0.5
錳 (CdS)	黃 錳	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> S	—	—	—
氧 化 亞 銅 (Cu <sub>2</sub> O)	銅	NaCl	NaOH	—	—	—
氧 化 銅 (CuO)	銅	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	90°	—	—
氧 化 汞	水銀	NaOH (30~60)	—	常溫	6	—
紺 青	鐵	NaCl	K <sub>4</sub> FeCy <sub>6</sub>	常溫 或加溫	100 以下	1 以下

陽極為鉛，陰極為薄鐵板，用麻布之隔膜，分為兩室。陽極液與陰極液，分別循環。電解液中含有碳酸鈉及醋酸鈉，陰極液含濃厚之  $\text{CO}_3^{=}$ ，陽極液之  $\text{CO}_3^{=}$  則較稀，其濃度適足使溶出之鉛成沈澱。欲製成微細之沈澱，此實為必需之條件。 $\text{CO}_3^{=}$  自陰極室由輸出率之作用，通過隔膜而被陽極吸引，陽極液之  $\text{CO}_3^{=}$ ，可藉此補充。鉛白沈澱之浮游於液中者，在電解槽外沈降之，上層之清液，則回復至電解槽。將沈澱壓濾洗滌及乾燥，即成製品。陰極則放出氫氣並生苛性鈉，陰極液不斷供給  $\text{CO}_3^{=}$  於陽極，故宜導陰極液於電解槽外之塔內，使之吸收  $\text{CO}_2$ ，化其苛性鈉為碳酸鈉，然後回復至電解槽，以補充陰極液內碳酸之損失。

電解溫度為 40°C. 時，電流密度約 3 amp/dm.<sup>2</sup>，浴電壓約 3.5 v. 製每噸鉛白約需 450~500 kwh. 電流效率長期平均約 97%。在 53°，電流密度 1.6 amp/dm.<sup>2</sup> 而行電解，則浴電壓為 2.0 v.

電解鉛白之成分，可用  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$  表示之。若將陰極之發生氫氣一併考慮之，則電解中之反應如下：



此外美國有利用鐵之電解氧化，從事於氧化鐵顏料之工業的製造云(1927)。砷酸鉛似亦有製造之者。其餘則不得而知矣。

## 第二節 金屬表面上之皮膜形成法

關於侵蝕陽極之方法，前節已述其大要。若單用沈澱劑，或祇加極少之侵蝕劑，則陽極面上，直接生難溶性鹽。所成之鹽，若能固着於陽極金屬，則成皮膜。又或不令陽極金屬變質，而使電解液中之金屬離子，在陽極面上，成爲難溶性沈澱物質，亦可得皮膜。此種皮膜，常用於裝飾，防銹，電之絕緣，或整流等方面。

**1. 金屬着色** 用化學的方法，使金屬之表面，形成有色之皮膜，以增加其美觀，稱爲金屬着色法(metal colouring, Metallfärbung)，自昔已盛行之。皮膜多屬氧化物或硫化物。關於金屬之電解的着色法(Galvanochromie)，發明甚多。較化學的着色法，確具特長者亦有之。唯其實用程度之如何，則不得而知。

欲在銅或銅合金之表面，形成美麗之青膜，可以該金屬物體爲陽極，而以含有碳酸鹽之水溶液（如天然水之類）或含有氯化銨或氯化銨與硫酸銅之水溶液爲電解液而行電解。至褐色面則可用含有苛性鈉與碳酸鈉之溶液(Sotlik)，或用含有碳酸鈉，硫代硫酸鈉，磷酸氫二鈉，醋酸

鈉等之溶液。欲銀面着紅色，可用重鉻酸鉀之溶液或再加氟化鉍及微量之氯化鈉。銀面着暗褐色，可用溴化鉀而加有硫酸之溶液，以銀面爲陽極而行電解，然後暴露於日光。銅之着色法，與此相似。着色法所用之電解液，均宜稀薄，電流密度亦宜小。

上述之着色皮膜，均係由陽極金屬變化而成。此外則溶液中之物質，亦可化成皮膜而附着於金屬表面。如以鹼金屬之鉛酸鹽（將氧化鉛溶解於過量之苛性鹼類而成者），硝酸鉛 醋酸鉛或錳鹽之溶液爲電解液，以金屬物體爲陽極，則  $Pb^{++}$ ， $Mn^{++}$  爲陽極所氧化，陽極面上析出二氧化鉛或二氧化錳。在適當之情況之下，則析出之物質，成爲皮膜，而固着於陽極之上。此法多適於製作閃色薄層。

各種電解的金屬着色法 皆未有充分之科學的研究，其有待於將來之研究者正多。

**2. 鐵面之防銹** 在鐵器表面，形成附着力強固之氧化物薄層，以防其生銹，現多用化學的方法。手續麻煩，需時甚久。1886年 De Meritens 氏發明電解法。以鐵器或鋼器爲陽極，另一鐵板爲陰極，在 70° 用小陽極電流密度而行電解，四氧化三鐵固着於陽極，而成黑色層。Meritens 氏所用之電解液爲蒸餾水，但需極大之浴電壓。電解之後，用附有蠟之刷子磨擦表面，則現出光澤。其皮膜之形成，似須經過數次之電解。Pavillon (1919年)，Rondelli 及 Sestini (1923年) 曾用苛性鈉爲電解液，且初以器物爲陰極，次則爲陽極。其所用之苛性鈉液，先以另一鐵板爲陽極，用大陽極電流密度而電解之，使其中生成多量之亞鐵酸鈉 ( $NaFeO_2$ )。然後浸鐵器於其中，作爲陰極，而行電解，則其表面上之銹

被還元，鐵則吸收氫氣而成活性。迨將鐵器變為陽極時，則易被侵蝕。

村田隆章氏曾用下述之方法，得極佳之結果。即於濃厚之熱苛性鈉溶液中，加多量之氯化亞鐵，並加少許之氯化鐵與氯化汞，則液中生浮游狀之紫黑色沈澱（此當係  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  之水化物）。乃浸鐵製器物於其中，作為陰極，以另一鐵板為陽極，在 120 而行電解。經過片時，急變電流之方向，使鐵器成為陽極，旋即取出，洗以熱水，則表面為黑色皮膜所被覆。用刷子磨擦之，則呈美麗之光澤。電解液中含有氯化汞，故當鐵器為陰極時，水銀析出於其面上。因其氣過電壓大，鐵器表面，乃化為活性，至其後轉為陽極時，易被侵蝕，氧化層可以深入。添加汞鹽及急變電流方向，是為此法之特點。電解液中浮游多量之  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  水化物。唯液為強鹼性，故水化物帶負荷電，而附着於陽極。其不能固着於表面之氧化物，可用刷子磨擦而除去之。

**3. 鋁面之氧化** 鋁本為離子化傾向極大之金屬，然其表面上形成氧化物之皮層，固着於質底，故在大氣中，亦不致變質。此種附着力強大之氧化皮膜，可由陽極處理製成之。

1904 年 Mot. 氏 倡用  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  為電解液。1914 年 Skinner 及 Chubb 兩氏，欲使鋁線化為絕緣，曾用硼砂，硼酸鈉或矽酸鈉為電解液。其結果以矽酸鈉為最良。Bengough 及 Stuart (1926 年前後) 用鉻酸，曾得能耐海水之皮膜。此種皮膜之上，若更塗以華士林或油漆，則其防蝕效力更大云。

日本之鯨井恆太郎及宮田聰兩氏，發見陽極氧化膜可為耐熱性之絕緣物。如以草酸（約 2%）為電解液，則所得皮膜，厚而強韌，不特



可以絕緣，且能防銹(1926年)。唯猶有吸溼性。瀨藤象二及宮田兩氏繼承其研究，於電解處理之後，再滲透草酸溶液於其中，置於加壓罐內，用4~5.5 atm.之水蒸氣處理之，皮膜化爲緻密，增其光澤，失去吸溼性，具有防水能力，而不易受化學的作用。又若於直流之外兼用適當之交流，則氧化皮膜，質地均勻，所費電力亦較少，其抵抗力則較大。

美、德、英諸國，有用硫酸爲侵蝕劑者，德國有用草酸者，然皮膜之上，最後則皆飾以塗料。

### 第三節 陽極處理之製版法

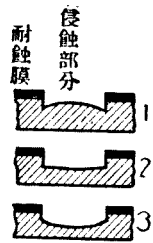
普通之製造凸版，劃線之應爲凹部，而其幅較大者，則用器械刻去之，其纖小而不能雕刻者，則用藥水腐蝕之。蝕銅之藥品爲硝酸，蝕鋅之藥品爲氯化鐵。其不宜腐蝕之部分，用瓷油或瀝青保護之。

製造凸版之電解的腐蝕法，發明於十九世紀之中葉，唯至今猶未聞有實用之者。

電解製版法，係以金屬板爲陽極而行電解，其不宜侵蝕之部分，則預先塗以瓷油或瀝青而保護之。此法之第一要件，厥爲選擇適宜之電解液。苟電解液或電解條件不得其宜，則留難溶膜於版面，侵蝕不能均勻。或致浴電壓大增，均屬不宜。據長野氏之研究，若係製鋅板，則以用氯化銨溶液爲宜。陰極雖生鹼質，但鋅與氯化銨化合，形成 $Zn(NH_3)_2Cl_2$ 而溶解，故不致生氫氧化鋅之沈澱。製銅版則以含有硝酸之硝酸鹼類鹽爲宜。預加硝酸者，所以防液之因陰極之鹼質而生沈澱也。

至版面上電解侵蝕之情形，就同一版面觀之，則愈近於版面兩端

之稜，腐蝕愈速。蓋此處之電流密度較大，其情形與電解離析時相同也。又就版面內一線劃之腐蝕情形觀之，則如圖所示，首被腐蝕者，係近於邊緣之部分。蓋此部分之電流密度亦較大也。故腐蝕之初，腐蝕部分成中凸。電解漸進，則中間之凸部，漸次凹下，終成中凹。線劃愈小，則其成爲中凹愈速，腐蝕亦愈深。線劃愈大，則中凸之期間愈長。由印刷工作言之，印墨以只塗在凸部，凹部完全不致黏墨爲最佳。中央之凸部，本有礙於印刷。然線劃之較大者，可用器械彫去之，故中間雖留凸部，亦無大礙。至電解侵蝕液如何而後能有均勻之侵蝕力，則有待於今後之研究者也。



第 40 圖

普通之流藥腐蝕法，有害於職工之健康，且腐蝕之速度亦小。凹部之腐蝕劑漸次消耗，腐蝕之產物，堆積於其中，腐蝕速度頓減。故宜常換新藥水以增其速度，或用腐蝕機械。然電解法則不致有礙於健康，速度又甚大。流藥法之需數小時者，電解法得以數分鐘完成之。

唯電解製版法亦尚有種種之重要問題，猶待進一步之研究，是則與電鍍法無異也。

## 第二章 金屬之電解的溶解及其析離

### 第一節 金屬之電解的溶解

陽極之金屬，在何種情況之下，方能溶解，實為金屬精鍊，電鍍及電解製版等必須解決之重要問題也。如第二篇所述，取金屬  $M^{+n}$  浸於其鹽類之水溶液，則平衡電位  $E_{eq}$  如次：

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \alpha_M \dots\dots\dots (A)$$

苟金屬之電位，比  $E_{eq}$  稍高，則必可溶解。但實際上欲用較大之電流密度以溶金屬，則電位不可不較  $E_{eq}$  高至相當程度。今若以  $\pi_M$  表示此較高之部分，則實際上溶解時之電位如次：

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \alpha_M + \pi_M \dots\dots\dots (B)$$

欲使該金屬在此電位陸續溶解，則液中決不宜再有其他陽極反應，其電位較  $E$  為低者。蓋電位最低之反應，最易發生於陽極故也。此外則金屬之表面，不可生難溶之皮膜或失其活性，均為陸續溶解之重要條件。

參照(B)式，可知欲增電解的溶解之速度，則宜減少  $\alpha_M$  及  $\pi_M$ 。 $E^0$  為常數，不得變更。減小  $\alpha_M$  之一法，係使溶液常保其稀釋度。然稀釋至  $\frac{1}{10}$ ，在常溫亦僅低  $60/n$  mV 而已。不如使溶液常含多量之  $M$ ，且成為錯鹽，以減少  $\alpha_M$  之值。例如用氰化鹼類溶液溶銅時，隨過剩濃

度之大小，銅成爲  $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$  或  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{=}$  而溶解。因  $\alpha_{\text{Cu}^+}$  甚小，故銅在極低之電位溶解。 $\pi_M$  之大部分，多由於 M 離子之蓄積於陽極圈內，前已述之（參照 387 頁）。故宜將液循環或攪拌，或搖動電極，藉以減少金屬離子之濃度，則金屬容易溶解。

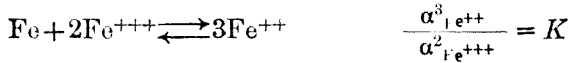
若以兩種相異之金屬爲陽極，則其電位，各與 (B) 式相當。能溶解者，其電位較低。若其差不大，則同時溶解。

同一之金屬，若處理之法不同，則溶解亦有難易之分。例如鎳板，其經鑄造者，最不安定，其溶解之電位最低。即最易溶解者也。其次爲壓延之鎳板，最安定者爲電解鎳板，其溶解之電位最高。又同屬一電極，若處理之情形因部分而異，則溶解之難易，亦因部分而不同。在合金亦有相同之情形。構成合金之諸微晶粒中，電位最低者最先溶解。例如 Bi-Sn 之合金，鉍與錫各成獨立之晶粒。錫之電位較低，先行溶解而留鉍。此類合金之電解精鍊，較爲易行。

照同樣之理由，合金之各成分，若係形成固溶體之微細結晶，則合金之電位，隨結晶粒中之低電位成分之濃度而異。例如鎢汞齊之電位，隨鎢之濃度而變。唯 Ag-Cu, Cu-Au, Mn-Cu 等固溶體合金，其高電位成分之 Au, Ag, Cu 之含量，若在原子比  $\frac{1}{4}$ ， $\frac{1}{2}$  或  $\frac{3}{4}$  以上，則合金電位，與高金屬之電位相等 (Tammann 之法則)。蓋因低金屬溶解之後，只現出高金屬之原子格子面，合金之電位，無異純高金屬之電位也。

金屬離子如  $\text{Fe}^{++}$  與  $\text{Fe}^{+++}$  或  $\text{Cu}^+$  與  $\text{Cu}^{++}$  之有兩種者，當陽極金屬溶解之際，生出何種離子，係由各溫度之平衡關係而定。電解反應

之進行方向，在使活量比能愈接近於此平衡比：



例如銅在平衡狀態時， $\alpha_{\text{Cu}^{++}}$  大， $\alpha_{\text{Cu}^+}$  小，故大部分成  $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{++}$  而溶解。成  $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^+$  而溶解者，祇極小部分而已。若用某種適當之方法[如化  $\text{Cu}^+$  為錯離子  $\text{Cu}(\text{CN})_4^-$ ，或用空氣速將  $\text{Cu}^+$  氧化為  $\text{Cu}^{++}$ ]，使  $\text{Cu}^+$  之活量，常小於平衡比，則陽極之主要反應為  $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^+$ ，俾可補  $\alpha_{\text{Cu}^+}$  之缺乏，表面上一若陽極之電流效率在 100% 以上（假定  $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{++}$  為 100%）。在陰極亦有與此相似之現象。

## 第二節 陰極上之金屬析離

金屬在何種條件之下可以析離，析離後之金屬，狀態又如何。俱為電鍍，電鑄及精鍊各方面所必須解決之重要問題也。

1. 析離之可能性 如第二篇第一節所述，金屬之電位，若比(A)式之平衡電位  $E_{c_0}$  稍低，理論上可自含有該金屬離子之溶液，析離該金屬。但實際上用相當大之電流密度，使之析離，則其電位  $E$ ，必須比  $E_{c_0}$  較低頗多：

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \alpha_M - \pi_M \dots \dots \dots (C)$$

陰極之變化，為電位最高之變化，故電位愈高，則析離愈容易。欲

使  $E$  高，可將  $\alpha_M$  增大。若  $\alpha_M$  為已定值，則宜使  $\pi_M$  減少。即將液循環或攪拌，使陰極圈內之  $\alpha_M$  常大。其最有效之方法，莫如迴轉陰極，電鑄上常用之。普通又往往提高溫度，以謀  $\pi_M$  之減少。

在陰極原有多數之反應（參照第四篇之電解還元），但實際的反應，則為電位最高之電極反應。其有礙於金屬之析離者，為  $H^+$  之放電。金、銀、銅、鉛等金屬，其離子化傾向小，故  $\alpha_{H^+}$  雖頗大，金屬猶易析離。至鐵、鋅、鎳等離子化傾向較大之金屬，則非充分抑制氫離子之放電，難以析離。電解鋅之所以能析成者，完全是由於鋅面上之氫過電壓極大故也。

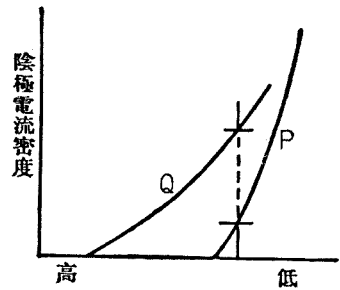
$Fe^{+++}$  溶液中之陰極變化，究係  $Fe^{+++} \rightarrow Fe$ ，抑係  $Fe^{+++} \rightarrow Fe^{++}$ ，實屬問題。在  $Hg^{++}$ ， $Cu^{++}$ ， $Au^{+++}$  等溶液，亦有同樣之問題。此溶液中之陰極反應之方向，係隨  $2Fe^{+++} + Fe \rightleftharpoons 3Fe^{++}$  之平衡關係而定，常欲維持  $\alpha_{Fe^{+++}}^2 / \alpha_{Fe^{++}}^3 = K$  之平衡比者也。若液中存有足量之  $Fe^{++}$ ，則  $Fe^{+++} \rightarrow Fe$ 。若  $Fe^{++}$  之量，不足以滿足此平衡關係，則  $Fe^{+++} \rightarrow Fe^{++}$ ，即陰極之變化方向，欲減  $Fe^{+++}$  而增  $Fe^{++}$ ，以漸近於平衡者也。

**2. 兩金屬之同時析離** 今有兩金屬 P, Q，欲其同時在陰極析離，則由 C 式，其電位對於 P 須低至  $E_P$ ，對於 Q 須低至  $E_Q$ 。至 P, Q 相互間之關係，得有以下三種：

$E_P$ 較 $E_Q$ 為低	$E_P < E_Q$	祇 Q 析離
$E_P$ 與 $E_Q$ 同電位	$E_P = E_Q$	P, Q 同時析離
$E_P$ 較 $E_Q$ 為高	$E_P > E_Q$	祇 P 析離

$E_P$  與  $E_Q$  孰低，非可僅由溶液及金屬之種類而定， $\pi$  及左右  $\pi$  值

之電流密度，添加劑，溫度等，均與此有關係者也。如 41 圖，電流密度較小時，則祇 Q 析離。迨電流密度增加，電位漸低，則 P 亦析離。



第 41 圖

析離之電位，係由  $C$  式而定，故對於兩金屬同時析離，亦應有三個因子。

其最大之因子則為標準電位  $E^0$ ，兩金

屬之析離情形，幾由此而定。苟兩金屬之標準電位相差頗甚（即離子化傾向之大異者），則其同時析離，殊為困難。但兩金屬若能互相結合而成化合物或固溶體者，則  $E^0$  有時亦可變更。又或將電位較高之金屬離子變為錯鹽（或將兩金屬同變為錯鹽），減少  $\alpha$  值，亦可使  $E_P$  與  $E_0$  相接近。合金電鍍常用此法。至  $\pi$  項之值，在單純鹽，普通不大，惟在錯鹽則頗大，且隨電流密度之增加而劇增，兩金屬亦與此成比例，易以電着。添加劑具有增加  $\pi$  值之作用。

同時析離之現象，雖可利用於合金之電鍍，但對於兩金屬之電解的分離，則為有礙。

**3. 陰極析離之結晶性** 陰極金屬之物理的性質，對於實用上有極重要之關係。電鍍電鑄之表面，必須緻密平滑，固不待言，即電解精製，亦莫不然。電解時析出於陰極之金屬，若呈海綿狀或粗鬆之針狀，則不適於工業的用途。苟析出於陰極之金屬結晶構造，可隨意變更，應可直接製成各種之物品，何等便利。

近年來固體結晶構造之 X 線研究法，長足進步，對於析離於陰極

(以下簡稱電析或電附)之金屬構造,亦已用此法而加以研究,新發見之事實甚多:(1)電析金屬之表面,雖完全為海綿狀或似非結晶質,然其實則皆由結晶粒集合而成。(2)電析金屬結晶內之原子配列,與普通之結晶內之原子配列,無不完全相同。例如銅與鋅同時電着而成之電析青銅,為結晶粒之集團,其結晶內之原子配列與用常法所得之青銅,完全相同,惟晶粒較小耳。

至結晶粒之集合狀態,則由電析條件而異。由氰化銻鹽液電着之銀、鋅、銅、鎳等,結晶粒均極幼細,且晶粒之集合,無一定之方向,結晶粒之方向,各不相同。然由單純鹽電析者,則結晶粒之整列,往往有一定之方向而成纖維組織。其纖維之方向,必與電極面成直角,結晶之某一特別方向則與此方向平行。茲舉其例如下:

金屬之種類	電解液	與纖維之方向相平行之結晶方向	研究者
銀	$\text{AgNO}_3 + \text{HNO}_3$	[110]	平田,小松原, 1926 年
銅	$\text{CuSO}_4$	[011]	Glocker 及 Kaupp, 1924 年
鎳	$\text{NiSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	[001]	同上
鎳	$\text{NiSO}_4 + \text{NiCl}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$	[100] 或 [211]	Bozorth, 1924, 1925 年
鐵	$\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)$ 或 $\text{FeCl}_2$ 及添加鹽	[11] 或 [112] [111]	G. 及 K.; Bozorth
鋅	氯化物	[211]	平田, 1928 年

纖維組織亦有完全與不完全之兩種。電析之初,微細結晶密集,不具纖維組織。迨電析層漸厚,纖維組織漸見明顯。此當由於結晶粒之疊積已多,則某一方向最便於晶粒之配列故也。



與纖維之方向平行之結晶之方向，具有如何之特徵，雖無定說。有謂結晶之成長速度最大之方向，與電極面成直角（即電流線之方向）者。此說可稱至當。

欲使陰極生平滑緻密之電析，則陰極圈內必須有濃厚之離子。故離子必須充分擴散，液必須循環流動。而限定電流密度於一定之安全範圍，亦為必要條件。此外則添加極少量之膠，牛膠，百布頓或分子複雜之色素，植為鹼質，配醋物等物質，以防已成結晶面之發達，而促進新結晶核之成長。

### 第三章 金屬之電解精鍊法

#### 第一節 總說

金屬之電解精鍊法，係以粗金屬為陽極，適當之溶液為電解液而行電解，使陰極上生純金屬者也。苟能選擇適當之電解液及適當之電解條件，則粗金屬之夾雜物中，離子化傾向較小之貴金屬或其他難溶成分，成不溶物而留於陽極，離子化傾向較大之卑金屬，雖能溶解，但不至析出於陰極，而蓄積於溶液之中。唯所欲精鍊之金屬，得析出於陰極。

電化學之最初用於工業者，則為金屬之電解精鍊。始於鍊銅，其次及於銀、金、鉛之精鍊，又其後則應用於錫、鈹、鎳。

純粹之金屬，常具有貴重之性質。例如純銅有極大之導電度，其中雖雜極微量之砷、銻、鉍之類，則導電度即銳減。近年來製造各種合金，亦多以純金屬為原料。純金屬之製造，固為電解精鍊之主要目的。而存於粗金屬中之貴金屬等高價物質，亦可用電解法提取之。如粗銅之中，含有金銀及白金，其最有效之提取法，則為電解。純金屬之價格，遠在粗金屬之上，且可副產種種之高價物質。此電解精鍊工業之所以能發達也。粗鉛之中，不含貴重之金屬，故其電解精鍊工業，久未成立。其他金屬之至今猶不能用電解法以精鍊之者，其原因亦與此相同。

製造化學的純金屬，固為電解精鍊法之重要技術，而使析離金屬之物理的性狀，能適合於工業的處理，亦甚重要。例如散碎之針狀結晶，對

於少量之貴金屬雖無大礙，但處理多量之金屬時，則甚為不便。是以析離於陰極之金屬，必須平滑緻密，所費之電力，必須最小。電流效率，多超過 90%，故電解宜用小電壓。在電解液中，陽極之金屬，移動至陰極，故所需之電壓，除用以對消兩極之小濃度分極外，大部分係用以打消液之電阻（約當全體之 50%），導體電阻及接觸電阻者也。液電壓普通在 0.5 v 以下。

電解精鍊作業之情形及電解條件，隨工場之經濟的條件而異。甲工場之有利條件，未必適合於乙工場也。

## 第二節 銅

現今產出之粗銅，大都由電解法精鍊之。已可得良質之純銅，又可得金、銀、白金及硒、鎳等副產物。採金工業，因金礦之種類及鍊金所之情形，往往不將金礦單獨製鍊，而用原礦為熔銅爐之融劑，使礦中之金悉溶於粗銅之中，然後再由電解而收回之，較為便利。

用轉爐精鍊而成之粗銅，品位普通在 99% 以上，或由轉爐即鑄成陽極板。或用反射爐融熔之，略加精鍊，然後鑄成陽極板。第 42 圖即為陽極板形狀之一例。

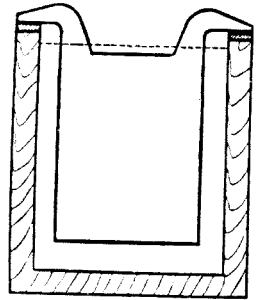
粗銅之用於電解者，其品位不宜太低。太低則作業需費甚多。品位之高低，因工場而異，含銅量不宜在 98% 以下，普通多係 99% 以上，有時則達 99.5%。

通用之電解液，以硫酸銅及硫酸為主成分。並加少許之牛膠等膠狀物質，使析出於陰極之金屬面，均勻平滑。更加少許之鹽酸或食鹽，則自

陽極溶出之  $\text{Ag}^+$ ，與  $\text{Cl}^-$  化合，成爲沈澱。硫酸銅與硫酸之分量，宜斟酌各種情形而定之。硫酸銅之量多，則陰極析離之性質較良，唯停積於電解液中之銅量因而增加，減少液之電導度。若硫酸之濃度過大，則電導度雖良，硫酸銅之溶解度則減少。

電解條件亦宜斟酌各種影響而定之。

例如提高溫度，則電解甚爲順利，唯須用多量之水蒸氣，以保持電解液之高溫。且在高温，電解液易爲空氣所氧化，液內之銅量增加甚速，須添設電解槽，以除過剩之銅。減少電流密度，亦有多種不利之點。即各種電化學的影響雖佳，唯工場面積不能充分利用，產額不多，且空氣氧化之影響反較電流效應爲大。增加電流密度，固可免此弊，然欲得良好之析離，則電解液必須充分循環。如是則液之流動劇烈，陽極之渣滓，易竄入於陰極，金銀之損失甚多。以上所述，不過其數例而已。要之，電解條件，必須權衡各種利害關係，斟酌工場之情形而定之也。至條件之範圍，約略如下：



第 42 圖

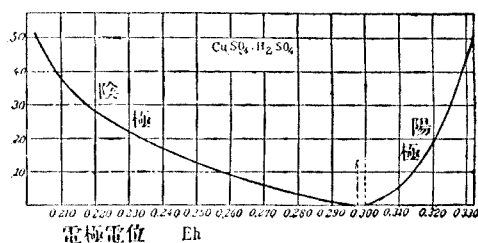
液 之 成 分	{ 含銅量 25 ~ 45 g./l. ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 100 ~ 180 g./l.) 遊離硫酸 100 ~ 220 g./l. 少許之鹽酸或食鹽 微量之膠質	
溫 度		35 ~ 55°C.
電 流 密 度		1.5 ~ 3.0 amp/dm <sup>2</sup>

電解時之主要反應，在陽極為  $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{++} + 2\ominus$ ，在陰極為  $\text{Cu}^{++} + 2\ominus \rightarrow \text{Cu}$ 。理論上用 1000 AH，可鍊銅 1.186 kg。

電解液中銅電極之電位  $\epsilon_h$ ，約等於 +0.30 v。茲舉著名之測定值如下：

	理論的計算	實測值
液之濃度	$\text{CuSO}_4$ 0.7M = Cu 3.5%	Cu 40 g./l.
	$\text{H}_2\text{SO}_4$ 1.5 11.7%	$\text{H}_2\text{SO}_4$ 200 g./l.
	$\epsilon_h$ +0.2972 v (25°)	+0.298 ~ 0.300 v (50°)

上列之值係平衡電位，實際電解之際，因有濃度分極，故陽極之電位較高，陰極較低。第 43 圖即用上之實測值，表示電流密度與分極之關係者也。電流密度為 3 amp/dm.<sup>2</sup> 時，陽極之極化為 25 mv，陰極之極化為 80 mv。本實驗



第 43 圖

係吹入氮氣，攪拌電解液。實際上之攪拌條件，不若實驗之良好，故極化之值，當較此略大也。

欲由電解以得純銅，則電解之間，離子化傾向較小之他種金屬，不可在銅陽極之電位溶解，而離子化傾向較大之金屬，則不可在陰極之電位析出。據原著者之計算，若假定銅陽極之分極為 30 mv，陰極之分極為 100 mv，則與此電位平衡之離子濃度如次（溫度 25°C.）：

## 平 衡 之 濃 度

夾 雜 金 屬	陽 極	陰 極
	( 假想極化=30 mv	=100 mv )
銀	$4.10^{-16}M$	$1.10^{-12}M$
鎳	$2.10^4$	$5.10^6$
鐵( $Fe \rightleftharpoons Fe^{++}$ )	$6.10^{27}$	$1.10^{30}$
鋅	$3.10^{38}$	$6.10^{40}$

陽極之銀濃度 ( 活量 )，若達到  $4.10^{-16}M$ ，則應不再溶解，因其值甚小，故實際上無異不溶。然如鎳、鐵、鋅之類，則非至極大之濃度，則不成平衡，故實際上與完全溶解無異。陰極內各離子之濃度，必須超過上表所列之值，始能析離，故鎳、鐵、鋅則決不致析離，唯銀則雖有  $0.1 \text{ mg./m.}^3$  之濃度，亦即析出於陰極。陽極之內，時有極化較大之部分，自不免有少許之  $Ag^+$  溶入其中，故加食鹽或鹽酸，使其沈澱。

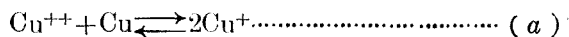
陽極之夾雜物如鎳、鐵、鉛及少許之鋅、鈷等金屬，以具有較大之離子化傾向，故溶於液中。其中鉛則成硫酸鉛而沈澱，其他則貯積於液中。銀之大部分與硒及碲化合，成爲不溶之陽極渣泥。銅之一部亦成氧化物及碲化物。金及白金類亦係不溶。砷、銻及鉍爲害最大，其量雖少，亦有礙於銅之性質。砷成爲亞砷酸而溶解。而大部分則更化爲砷酸，其一部則溶解，一部則與銻成砷酸鹽 ( $3Sb_2O_3 \cdot 2As_2O_5$ )，及其他難溶之砷酸鹽而成陽極渣泥，又或成爲浮游泥(float slime)。鉍則大部分成  $BiOCl$  而沈澱。即砷、銻、鉍三者，或成爲渣泥，或存於溶液中。苟作業得其當，則不致析離於陰極。

如此製成之陰極銅，純度在 99.98% 以上，夾雜物約 0.000x%，至多時約 0.001%。

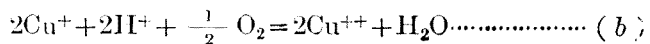
電流效率以 90~95% 前後為常，雖未嘗不可增至 99%，唯須加以種種之注意，費用頗多。陽極與陰極間之短絡，為電流損失之最大原因。如陰極析離，呈針狀或疣狀，接觸於陽極。或陽極之未溶盡碎片，連絡兩極，均足消耗電流者也。他如電解液循環系內，亦不免有電流之漏洩。Fe<sup>++</sup> 與 Cu<sup>+</sup> 在陽極氧化為 Fe<sup>+++</sup> 與 Cu<sup>++</sup>，至陰極又復成 Fe<sup>++</sup> 與 Cu<sup>+</sup>，與夫 H<sup>+</sup> 之放電，均為損耗電流之原因也。

電解液宜不絕循環。普通於高處設貯液槽，其下置電解槽數個，各槽遞低而成階段，電解液順次流下，復用唧筒抽上至貯液槽。於貯液槽或電解槽之一部，裝蒸氣蛇管，將液熱至適當之溫度。當液循環之間，其成分起兩種變化。一則溶解於其中之夾雜物愈增，尤以銀及砷為甚。二則硫酸減少，硫酸銅增加。故宜時時取出循環液之一部而精製之，並補充硫酸而減少硫酸銅也。

硫酸與硫酸銅之所以變其濃度，可如下解釋之：Cu<sup>++</sup> 與金屬銅接觸時，常欲構成下式之平衡：



平衡條件為  $\frac{\alpha^2_{\text{Cu}^+}}{\alpha_{\text{Cu}^{++}}} = K$ ，電解反應，常欲成立此關係。K 之值雖小，苟 Cu<sup>+</sup> 陸續除去，則陽極常起  $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu} + 2\ominus$  之反應（參照第五篇第二章第一節）。銅電解液中之情形，適與此相似。電解液因受空氣氧之作用，如下式之所示，Cu<sup>+</sup> 逐漸減少，在高溫則尤甚：



苟 (b) 式所失之  $\text{Cu}^+$ ，可由 (a) 式補充之，則結果如次：

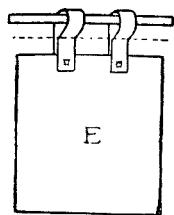


此外則陽極之  $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^+ + \ominus$ ，陰極之  $\text{Cu}^{++} + \ominus \rightarrow \text{Cu}^+$  等電極反應，均可稍補  $\text{Cu}^+$  之不足。陽極碎片中之氧化銅，墜於電解槽底而溶解，亦足以增加硫酸銅而減少硫酸者也。

因有此種關係，故宜設法引起 (c) 之逆反應。其法擇電解槽中之若干個，以鉛為陽極（其表面則為過氧化鉛），以銅為陰極而行電解，則此數槽之陽極發生氧氣，並生硫酸，陰極則析銅。其間之反應，適與 (c) 相反對。唯此電解需用 2v，故須備置數個電解槽，殊為不便。此種電解槽，最初雖析出純銅，以後析出者，則含砷甚多，且發生氫與砷化氫之混合氣體。電解後之母液，普通蒸發之，以製  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  等結晶。

陽極渣泥之成分，一部分係由陽極之不溶性碎片及液中之沈澱物而成，量最多者為銅，此外有砷、銻及鉍之化合物，硫酸鉛及 Ag, Au, Pt 等貴金屬。集蓄於槽底之渣泥，每月約取出一次。其處理並無定法，要不外將卑金屬氧化，除去之而製成粗銀塊（其中含金及白金），然後由電解精鍊之而得純銀。

電解槽多屬木槽，內鑲硬鉛。近來則漸次改用硬鉛槽或水泥槽而塗瀝青於其內面。槽中之陰極陽極各成併列。極之大者，電流在 10000 amp 以上。陰極種板之形狀不一。第 44 圖為其一例。種板之製法，係用另一電解槽而行電解，使銅析出於

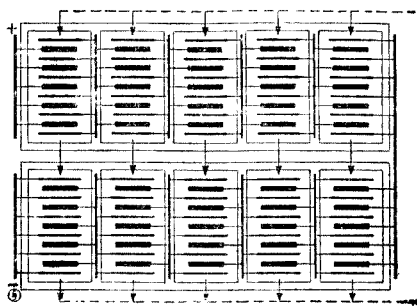


第 44 圖

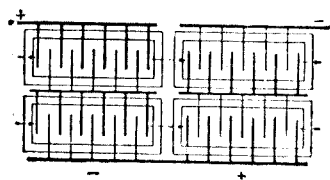


母板之上，再行剝脫之。母板面上宜預先塗石蠟，以便剝脫。陽極板厚約數公分。約可用一月，唯其間陰極則須更換三四次。

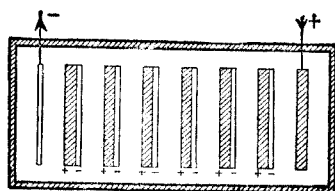
電解槽之組合，多從 Walker 氏法。多數之電解槽，成爲電氣的直列。由電解液之流動方式言之，則每二槽成一直列，而各直列又復多數相並（參照第 45 圖）。所謂阿那孔達 (Anaconda) 氏法 (第 46 圖) 者，則每兩電解槽成一組，其電流與液流，均係串聯。每槽平均約  $0.2 \sim 0.4$  v。製一噸之電解銅，約需 250 kwh。



第 45 圖



第 46 圖



第 47 圖

海登 (Hayden) 法又稱串聯式，其構造如第 47 圖。各槽內之電極，成複極式直列，粗銅板之一面爲陽極，逐漸溶解，其背面則爲陰極，純銅析出於其上。所費之電力甚少，唯其極板之製作及其他操作，均須特別注意，故現今無用之者。

現今通用之方法，皆用銅鹽 ( $\text{Cu}^{++}$  鹽)，但有擬用亞銅鹽 ( $\text{Cu}^+$  鹽)

者。如以氯化亞銅溶液為電解液，加少許之氯化鈉，鹽酸及膠質，在無空氣之處而行電解，則可節省一半之電力云。

歐戰中德國曾以含有錫或銻之銅合金為陽極，鍊成純銅。此法現亦有研究之者。

### 第三節 銀

由鍊鉛及電解鍊銅時所得之陽極渣泥，可得粗銀。此類粗銀與夫各種貴金屬粧飾品之廢物，均可為電解銀之材料。粗銀約含銀 95~98%，金約 0.5~3%，此外有少許之白金，其餘之數%，則為 Cu, Bi, Pb, Zn, Ni 等賤金屬。粧飾品廢物中，往往含多量之金。唯其金量達 40% 者，則下述之方法，頗為不便。故宜將原料配合得當，以調節金量。

舊法之分離金銀，係將粗銀和硫酸煮沸。唯煮時發生硫酸氣及二氧化硫，有害衛生。電解法則無此弊。且其中之金及白金可完全提出，碲亦可完全除去。經一次之電解，便可得純銀。故各國皆用電解法。

電解鍊銀法與電解鍊銅法不同。一則電解鍊銀之規模不大，二則銀之價高，三則析出於陰極者，為粗鬆結晶粒，易以剝離。根本上已相差若是，其他各節，自不相同也。

電解液為硝酸銀溶液，其中含數%之銀。呈中性或含 1~2% 之硝酸。有時則更加硝酸鈉，以增導電度。陽極之銅溶解，乃與硝酸化合而成硝酸銅，故液常呈青色。

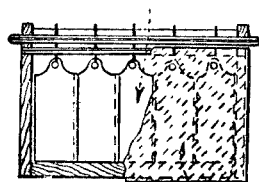
存於粗銀中之金、鉛及碲等，電解時均不致被侵蝕。鉛或成為二氧化鉛或附着於陽極面，而其大部分則與銻、錫之鹼性鹽，留存於陽極渣

泥。Cu, Ni, Fe, Cd 及 Bi, Sn, Pb 等之一部,均溶於液中。夾雜金屬中,離子化傾向最大者為銅,其  $E^0_{Cu}$  ( $\epsilon_h = +0.3448, 25^\circ C.$ ) 與  $E^0_{Ag}$  ( $\epsilon_h = +0.7995, 25^\circ C.$ ), 猶相差 0.4547 v。  $\alpha_{Cu^{++}}$  若非大至  $\alpha^2_{Ag^+}$  之  $10^{21}$  倍以上,則理論上銅決不致析出於陰極。實際上亦如是。故銀之精鍊,較為容易,陰極銀之品位,常在 99.9% 以上。陽極渣泥,則時時收集之,用為鍊金原料。電解液中之  $Cu^{++}$  及其他夾雜物,次第增加,  $Ag^+$  則漸減,故宜常常取去舊電解液之一部,而以新液補充之。

鍊銀工業之規模,較鍊銅為小。電解槽或係陶磁器,或係水泥槽,槽之內面塗以瀝青。

銀之析離於陰極者,粗而鬆疎,故電解槽須有特別之構造。現今通用之方法,有 Moebius 式及 Balbach-Thum 式之兩種。其大者每槽約 500 amp, 電流效率 93~98%。

美標斯 (Moebius) 式電解槽之陽極由數塊鑄銀板組合而成,板厚約 1 cm. (第 48 圖)。鑄造銀板時,加鋁為脫酸劑,但陽極不免因此而生破片。故於木框之上,掛設帆布袋 (第 48 及第 49 圖), 而裝陽極於袋中,以防破片之混入於陰極銀。第 49 圖係表示電解槽之斷面。



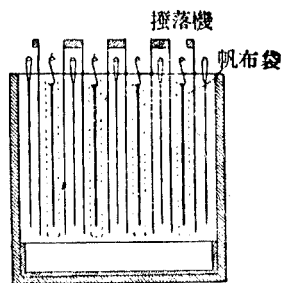
第 48 圖

陰極或用薄銀板,或用不生銹之鋼板,而塗油於其表面。銀之疏散晶粒,析出於油膜之上。陰極面之前,裝有木棒,作緩慢之平行往復運動,則晶粒脫落,集於槽底,可時時取出之。木棒已能剔落晶粒,又能使電解

液流動，是爲此式之特點。

巴爾巴哈·丟姆(Balbach-Thum)

式電解槽，廣而淺（底面積  $1 \text{ m.}^2$ ，深  $30 \text{ cm.}$ ），槽底敷黑鉛板，以爲陰極。其上有陽極箱，面積約當槽面之半。箱底之木框上，張帆布隔膜，膜上置陽極平板。如此則陽極縱成破片，苟電流不致斷絕，亦可完全電解，殊爲便利。析出



第 49 圖

於陰極之晶粒，逐漸向陽極成長，故兩極間之問隔，較美標斯式爲大。美標斯式之電解液約  $2.7 \text{ v}$ ，而巴爾巴哈·丟姆式之電解液，則須有  $3 \sim 3.5 \text{ v}$ 。

此外有所謂美標斯帶狀陰極式，其陰極成水平之帶狀環，不絕迴轉，有如動梯 (escalador)，陰極之結晶，可連續的排出於槽外。此法曾有有用之者，但因構造複雜，現已不用。又有加牛皮膠於電解液，以謀陰極之能析出平滑之銀者，此亦不久即廢。歐洲大戰中，加拿大之渥太瓦造幣廠，曾照 Cleaves 氏之設計，使用直立圓筒式之迴轉陰極。以狹小之工場面積，而能於短時間，精鍊多量之銀，結果甚佳。

#### 第四節 金及鉑族元素

金之主要原料，爲電解鍊銀時所得之粗金，而其精鍊，現在專用電解法。原料中之金，較銀更少，且其價昂，故溶液之金濃度宜小，液量對於電流宜小，並用薄陽極，增加電流密度，以便迅速完結電解，使金不致

呆滯於工場。

電解液爲氯化金之鹽酸溶液，其一公升中，普通含金 50~60 g.，鹽酸 60~130 g.。溫度 70°C.，電流密度 12 amp/dm.<sup>2</sup>。電流密度若大至某一限度以上，則金陽極往往化爲不活性，不能溶解，而發生氯氣，殊爲不便。故宜增加鹽酸及提高電解溫度，以拓大此限度。

陽極中之銀，若在 6% 以下，則電解時雖生成氯化銀，但能逐漸脫離陽極，尚無妨礙。若多至 10% 以上，則氯化銀密着於陽極面，陽極失其活性，乃發生氯氣。Wohlwill 氏曾於直流之外兼用交流，其大與直流相等或稍大（約 10%），則氯化銀能自行脫落，陽極之溶解，不致妨礙。故含銀較多之粗金，現在多用此法。交流之效用並不止此。用交流則不需特別之裝置，亦能升高電解液之溫度，且鹽酸雖少，陽極亦不致失其活性。故含銀雖不多，亦有併用交流者。

金中之夾雜物，銀約數%，銅、鉛、鉍、鈮及其他鉑族元素，合計約 1%。

陽極用粗金板，陰極則爲純金薄板。析離於陰極之金，呈美麗之黃色，且密着於極板，與銀之鬆疎者不同。其純度約 99.8~100%。粗金中之銀，成爲氯化銀，銅則漸積於液中，不致在陰極成沈澱。溶液之中，時時加硫酸少許，則  $Pb^{++}$  成沈澱。至銻、銻及釘等鉑族元素，俱不溶解，沈於槽底，與氯化銀，硫酸鉛等成爲渣泥。渣泥中之有用元素，宜分別提取之。

鉑與鈮之純粹者，離子化傾向小，理應不能溶解。唯混在粗金之中，則與金結爲合金，能溶於液中。若液中之鉑約達 50~60g./l.，鈮達 5 g./l.

則由電解液取回之。其法先用亞鐵鹽化金為沈澱，加氯化銨於其濾液，則鉑成 $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_2$ 而沈澱，鈀則成 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 而留於液中。由此沈澱及槽底渣泥，可製成鉑族各元素及其化合物。

### 第五節 鉛及其他賤金屬

1. 鉛 用普通之冶金法，已可製成純度頗高之鉛，且鉛之電解精鍊，並不副產其他有用之物，又無適當之電解液，是以鉛之電解精鍊，終未成功。然柏茲(Betts)氏發見矽氟酸鹽可為適當之鉛電解液，普通之冶金法所不能分離之銻，可由電解法除去之。兼之合金，顏料，蓄電池等工業，漸改用純鉛。用矽氟酸鹽之柏茲氏電解鍊鉛法，於是盛行各國。

鉛鹽之種類雖多，但可用為電解液者則甚少。硫酸鉛與氯化鉛之溶解度過小。用硝酸鉛則得粗鬆之針狀結晶，殊屬不便，且硝酸根 $(\text{NO}_3^-)$ 在陰極還元為亞硝酸根 $(\text{NO}_2^-)$ 。醋酸鉛則價昂，而所得之結晶又粗鬆。其能產生良好之結晶者，祇有 $\text{SiF}_6^-$ （矽氟酸鹽）， $\text{ClO}_4^-$ （過氯酸鹽）， $\text{BF}_4^-$ （硼氟酸鹽）三者而已。現在工業上所用者，為矽氟酸鹽。其製法係加氫氟酸於石英砂或矽石，先成矽氟酸 $(\text{SiO}_2 + 6\text{HF} \rightarrow \text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O})$ ，再用一氧化鉛或碳酸鉛中和之，則得矽氟酸鉛 $(\text{PbSiF}_6)$ 。電解液含4~10%之鉛（以 $\text{PbSiF}_6$ 計之）及3~5%之游離矽氟酸。此外加以膠類，俾陰極能生良好之結晶。

存於陽極粗鉛之夾雜物如銅、鎬、金、銀、硒、碲、砷、鉍等，皆不溶解，留於陽極。鋅、鐵、鎳、鈷等則溶解，但不致析出於陰極。錫之電化學的性質，與鉛相似，難以分離。銻多成為陽極渣泥，但被空氣氧化，則溶解而

析出於陰極，故溶液不宜多接觸空氣。

電解槽多用水泥槽，內塗瀝青。陰極係薄鉛板，電解溫度約  $30 \sim 40^\circ$ ，溫度高則電導度增加，較為有利。至其他情形，則與銅之電解時大致相同。液電壓約  $0.35 \sim 0.6$  v，製鉛一噸，約需  $100 \sim 200$  kwh 之電力。

德國之哈利斯 (Harries) 法係用硼氟化鉛為電解液，此法適於精鍊含錫之鉛。其所用之電解槽為鐵製，內鑲硬膠。

**2. 鉍** 由電解鍊鉛法之陽極渣泥所得之粗鉍，為鍊鉍之主要原料。電解液為氯化鉍 ( $\text{BiCl}_3$ ) 之溶液，而加有強鹽酸者。原料中之主要夾雜物為銀與鉛。銀不能溶，鉛則溶，唯不析出於陰極。析出於陰極之鉍，亦屬粗鬆之結晶。故電解槽之構造，可採用巴爾巴哈·丟姆式。此外則矽氟酸液，亦可使用。

**3. 錫** 世界大戰時，各國曾用電解法由粗錫，錫合金或洋鐵碎製造純錫。惟現已鮮有行之者。錫之電解精鍊，可用矽氟酸，甲酚磺酸或鹼金屬之硫酸鹽為電解液。

**4. 銻** 在昔曾用硫化物或氯化物為電解液，但結果不佳。德國現在用氟化銻 ( $\text{SbF}_3$ ) 為電解液，而加以氫氟酸及 6% 以上之硫酸，由粗銻製成純度 99.8% 之純銻。

**5. 鎳** 加拿大之安他利亞為世界最大產鎳地，其鑛石係銅、鎳之硫化物。由冶金法先製成粗鎳（其中含少許之銅、鐵、矽、硫），用為陽極，裝於盛有硫酸鎳液之陽極室。陰極室由帆布膜與陽極室隔離。含有硼酸 20 g.之微酸性硫酸鎳溶液 ( $\text{pH} = 5.2$ ，每公升含 Ni 40 g.)，流入陰極室中，在此析出純鎳，而歸陽極室。陽極之鎳及少許之銅鐵，復溶解其

中。乃將此液注於鎳粉上，使起  $\text{Ni} + \text{Cu}^{++} \rightarrow \text{Ni}^{++} + \text{Cu}$  之反應，化銅為沈澱。同時通空氣於液中，使鐵成氫氧化鐵而沈澱。經過此精鍊手續之後，液中只含 5 mg./l. 以下之銅鐵，乃送回於電解室。電解液中之鎳，逐漸減少，酸則漸增。故循環之間，宜用碳酸鎳中和硫酸，以補充  $\text{Ni}^{++}$ 。此則與銅電解不同者也。由陽極渣泥，可取回鉑族元素。

6. 鐵 電解鐵具有種種貴重之性質。質甚純粹，幾無 hysteresis 之損失，且甚柔軟。歐戰中德國曾以電解鐵為銅之代用品。在美國亦用電解鐵為製造電氣機械之軟鐵材料。電解液為硫酸鐵或氯化鐵，在高溫及 pH 之小範圍內，而行電解。鐵之析出於陰極者，初含氫氣，其質脆。熱之而除其氫，則質軟。

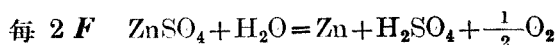
關於其他金屬之電解精鍊法，亦有研究。但現在未聞有實行之者。



## 第四章 金屬之提製電解

### 第一節 鋅

1. 電解法之特長 鋅礦之至普通者為閃鋅礦 (ZnS)。由此鍊鋅之乾式冶金法，係先將礦石焙燒，化成氧化鋅，和無煙煤裝於煅燒黏土甌中而熱之，則鋅蒸餾，凝縮其蒸氣即得。電解法則將礦石焙燒，用硫酸（電解後之溶液）抽出之，先得硫酸鋅之溶液。充分精鍊之後，以鉛為陽極而行電解，則起下之反應：



電解之後，液中含有硫酸，可再供抽出之用。所得之鋅，質甚純粹。

電解法發明之初，困難殊多。在技術方面，則陰極之析離不佳，電流效率又低。在經濟方面，則純鋅之用途不多，又無貴重之副產物。電解鋅之品位雖高（99.95 ~ 99.994%），其價不昂。迨其後經多數之研究，乃知若用極純之電解液，則可得良好之析離。而鋅合金及顏料之製造工業，多改用純鋅。兼之浮游選礦法日漸普及，礦石多須磨碎，粉礦不宜於乾式冶金，以用電解法為便。更因電解法之收得率甚高；尤其是礦石之含有銅、鉛、鎘者，其收回率，遠在乾式法之上；故現今電解鍊鋅法，甚為普及。

2. 礦石之提製 閃鋅礦焙燒時，鋅之大部分化為氧化鋅，一部分則成為硫酸鋅。硫酸鋅不適於乾式法，而宜於電解法。鋅化合物之

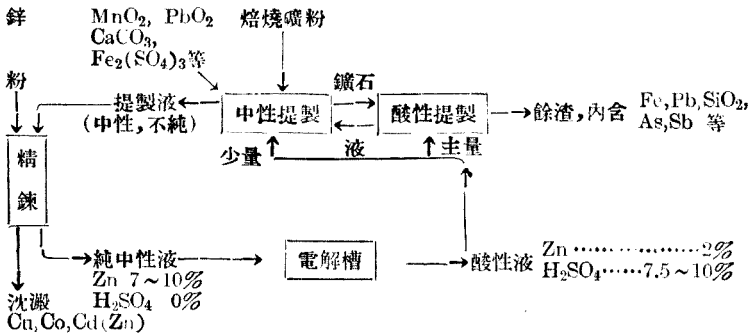
得用硫酸以提製者，為氧化鋅及硫酸鋅。鋅與鐵化合而成之亞鐵酸鋅 ( $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{ZnFe}_2\text{O}_4$ )，則幾不溶於稀硫酸。故宜留意於焙燒時之情況，務使不致生亞鐵酸鋅。焙燒溫度愈高，時間愈長，鐵與鋅之混和愈密切（如硫化鋅與硫化鐵之成為固融體者，混合最為密切），則易生亞鐵酸鋅。

提製（或稱抽出）電解法有下列之兩種：

(1) 阿那孔達(Anaconda)法 用濃度約100 g./l.之硫酸提製焙燒礦，製成近於中性之純硫酸鋅溶液，而行電解。電流密度約3.5 amp/dm.<sup>2</sup>。此法最為通行，其產鋅額頗多。

(2) 泰因通(Tainton)法 硫酸濃度與電流密度，俱約三倍於前法。有特殊情形者始用之。

阿那孔達法之工程系統如下：



電解槽之酸性液，大部分用以提製焙燒礦。將焙燒礦粉與酸性液裝於圓筒形之鐵槽（稱為 Pacchuca），噴入壓搾空氣而攪拌之，使其循環。氧化鋅與硫酸化合，則溫度上昇，故無加熱之必要。各種成分，都隨

鋅而被抽出。餘渣則再和熱酸性液在木槽內攪拌，以抽淨其中之成分。如餘渣含鉛太多，則用為鍊鉛原料。

提製液則和新酸性液裝於鐵槽，用以抽出新焙燒礦。可溶性鋅之四分之三，可由此抽出，其餘則於酸性提製時抽出之。新焙燒礦含氧化鋅甚多，故屬鹼性。且中性抽出時所用之新焙燒礦頗多，故在中性或鹼性液中成沈澱之成分，在此悉成沈澱。即用酸性液所抽得之銅之約 8%，成為沈澱。鐵則為空氣所氧化，成為氫氧化鐵之沈澱。其氧化作用，可加二氧化錳以促進之。砷及銻俱與氫氧化鐵化合成沈澱。酸性液中所成之膠狀矽酸，亦因過剩鹼類之作用而凝固。

將抽出液濾過之後，其質已頗純粹。但欲使陰極得良好之析離，則抽出液必須再行精鍊。其法係加鋅粉於抽出液，攪拌之使充分接觸。則由  $Zn + Cd^{++} \rightarrow Zn^{++} + Cd$  等反應，液中之銅、鈷、鎳悉被除去。然後用為電解液。

**3. 電解液精製之必要** 鋅在陰極放電時之平衡電位如次(25°,  $\epsilon_h$ )。

$$E_{z_0} = -0.758 + \frac{0.05915}{2} \log \alpha_{zn^{++}}$$

然  $H^+$  亦在陰極放電，其平衡電位，在中性液( $\alpha_{H^+} = 10^{-7}$ )為  $-0.4$  v。故  $\alpha_{zn^{++}}$  雖大， $H^+$  之放電，猶較  $Zn^{++}$  之放電為易(其差約 0.3 v)。且液中有硫酸， $\alpha_{H^+}$  之值匪小，故難易之差益大。陰極之上理應無鋅之析出也。惟實際上則純鋅面上之氫過電壓頗大，氫氣難以發生，鋅乃得析出於陰極。是以欲增加電流效率，不可不設法提高氫之過電壓。增加電流密度，固可提高過電壓。而最重要之方法，則為使用純粹之電解液。

當鋅電解工業發達之初，析出於陰極之鋅，每苦其呈海棉狀。此皆由於電解液精製之不足也。蓋陰極之上，若偶有過電壓較小之一部分，則此處即發生氫氣，其附近之  $H^+$  減少，而生鹼性鹽，析離乃呈海棉狀。該處氫氣之發生，因之益劇，而海綿狀析離亦愈甚。

電解液中之夾雜物，有礙於析離，已如上述。其量減至如何程度，始不至有害，自與雜質之種類有關，不能一概而論之。下列數目，示其輪廓而已：

	Mn	Cd	Fe	Cu	Co	As	Sb
容許限度 mg./l.	350	50	20~30	10	1	1	<1

最有害者為銻。若其量超過一定限度，則陰極祇放出氫氣，鋅不能析離。故由硬鉛（其中含銻）製成之陽極及唧筒，均不可用。液中若有  $Co^{++}$  或  $Ni^{++}$ ，則陰極生針孔。故當礦石之中性抽出時，宜添加二氧化錳及二氧化鉛以助氧化作用，使  $Co^{++}$  化為氫氧化銻而被除去。 $Mn^{++}$  在陽極氧化為二氧化錳，固着於陽極面。其一部更氧化為  $MnO_4^-$ ，電解液呈紫色。電解液中，若稍含  $Mn^{++}$ ，反為有利。

**4. 電解** 電解液已經精製之後，乃盛於水泥槽，槽內普通鑲鉛或塗瀝青。陽極為鉛，陰極為鋁。電解槽之大小及配列法，與銅電解所用者大致相同。用鋁為陰極，則析出於其上之鋅，易以剝離。陽極用鉛，其表面生二氧化鉛，更有二氧化錳附着其上，幾不溶解。惟遇液中有  $Cl^-$ ，則被侵蝕。且其對於氧氣發生之過電壓頗大，故液電壓必須增至 3.7 v 前後。苟有陽極，已不溶解，而又能使氧氣易以發生者，則電解當其便利。

電解液中，若加少許之膠或阿拉伯膠，則陰極之析離益佳。而銻之

不良影響，亦可藉膠質以抑制之。

數個之電解槽，由上而下，列成階段，電解液順次流下。電解之間，液中之鋅量遞減，硫酸則漸增。今假定原液為中性之硫酸鋅溶液，含有 10% 之鋅，則鋅與硫酸之增減關係如下：

分解率 %	0	20	40	60	80	
對於水之百分率	Zn	10	8	6	4	2
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	3	6	9	12

電解液之分解率，究應調節至如何程度，始便於礦石之提製，則屬於經濟的問題。電解愈進行，則電流效率愈低。液電壓亦因硫酸之有良電導度而減少。故製成每噸之鋅所需之電力，隨電解之時期而異。在電解之初則漸減，通過某最小值後則減增。在電解液之分解率未足時，若即用之以抽出礦石，則液之循環量大增。故於電力之外，對於液之循環量，亦須加以斟酌，而定分解率也。普通多取分解率約 80% 之電解液而用之。

電流密度在陰極約 3 amp/dm.<sup>2</sup>，電解溫度 30~40°，液電壓約 3.5~4.0 v。每噸鋅約消費電力 3000~4000 kwh。

**5 泰因通(Tainton)法** 此係美國 Kellogg 之 Sullivan Mining Co. 所創始之方法，用以處理 Coeur d'Alene 之礦石者也。其後採用之者，尚有數處。此法係利用亞鐵酸鋅之具有磁性，而用磁力分離機除去之。其含多量亞鐵酸鋅之部分，先用強酸性液（約含 30% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>），在 60 C. 之高溫，攪拌而抽出之，並加以二氧化錳，使鐵氧化。歷一小小時後，亞鐵酸鋅分解，而鋅亦被抽出。於此酸性溶液之中，徐徐加曾用

磁力分離機分離後之亞鐵酸鋅較少之部分，則可抽出其中之鋅及硫酸鋅。迨氧化鋅已達過剩之狀態，則如 Anaconda 法，在鹼性液中成沈澱之各成分，悉行沈澱。以後之精製工作，可照 Anaconda 法行之。

泰因通法所需之電流密度為  $10 \text{ amp/dm}^2$ ，約當 Anaconda 法之三倍。陽極為鉛，而含 1% 之銀者則更佳云。極上穿孔，成格子形，以便液之流通。孔之面積約當全面積之 40~50%。數個之電解槽，係與電解液流動方向，平行配列。電解液由電解槽順次經過貯液槽冷卻槽而再歸電解槽，循環頗速。取出循環液之一部，以抽出礦石，並將所得之中性硫酸鋅之濃液，補充於循環系中。

泰因通法之特長，約有數端，即用濃厚之硫酸，以抽出亞鐵酸鋅；電解液之溫度高，故電導度良好；電流密度雖大，而液電壓則不高（平均約 3.5 v）。是以製造每噸鋅所需之電力，不過 3000 kwh 云。

## 第二節 鎢

當精製鋅電解液時，加鋅粉所成之沈澱，為鍊鎢之主要原料。此外則鉛、銅之乾式精鍊時，由爐揮發而出之凝縮飛塵，亦為製鎢原料。此類原料，均含銅、鎢、鋅。

精鍊之法，亦有多種。茲舉一例述之。先用稀硫酸處理原料，則其中之鋅、鎢及銅之一小部溶於液中，其餘之銅則殘留。再加鋅粉於液內，則銅與鎢成沈澱。然後用含有硫酸之電解液以抽出此沈澱，則鎢溶解，銅則完全不溶。所得之硫酸鎢溶液，用鎢精製之後，用鉛為陽極，鋁為陰極而電解之，則陰極析出純鎢，電解液中生硫酸，可再用為抽出劑。電解

液宜常含硫酸，或將陰極不絕迴轉，以防鏽之析成海綿狀。

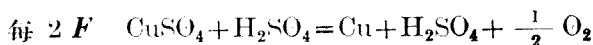
### 第三節 銅

現在抽出電解所用之主要礦石，為天然之氧化銅礦，其含銅量甚少唯較適於提製電解。北美亞利桑那一帶已有將硫化銅礦焙燒，製為人工氧化銅礦而用之者，殊堪注意。

世界產銅至多之工場，為智利 Chuquicamata 之 Chile Copper Co. (隸屬於 Anacanda Copper Co.)，其年產額約 150,000 噸。其所用之主要礦石為水硫酸銅鑛 [brochantite,  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ ]，而和以少許之綠鹽銅鑛 [atacamite,  $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ ]。原料中之銅量初約 2%，近來則減至 1.6~1.7%。其含鐵量較少，故甚便利。礦石之中，更含有多少之硝酸鹽。

抽出礦石所用之液體，為電解槽之硝酸。礦石中之  $\text{Cl}^-$ ，有腐蝕陽極及各種器材之作用，故溶液宜和沈澱攪勻，使  $\text{Cl}^-$ ，悉變為氯化亞銅之沈澱而被除去，以得硫酸銅溶液，其含銅量每公升約 40~60 g。更和以若干量之電解槽中之酸性液，而裝於電解槽。

電解時陰極生銅，陽極生硫酸並放出氧氣，其反應式如次：



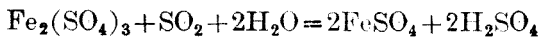
迨電解至相當程度，液中之銅已減至 14 g./l. 前後，硫酸已增至 78 g./l.，則再用之以抽出鑛石。故電解液可以循環使用。唯其所含之夾雜物漸增，液之一部，宜棄卻之。礦石之中，含有鹼性物質（如氧化鈣及氧化鎂之類），皆足以消費硫酸。然礦石原屬鹼性硫酸銅，祇有銅可以

析離。 $\text{SO}_4^{=}$  雖漸多，若陸續棄卻電解液之一部，則適足以調節電解液之成分。

電流密度為  $1.0 \sim 1.2 \text{ amp/dm.}^2$ ，電解溫度  $30 \sim 40^\circ\text{C}$ ，液電壓  $2.2 \sim 2.4 \text{ v}$ ，電流效率 88%，每噸銅所需之電力約  $2200 \sim 2300 \text{ kwh}$ 。礦石中不含砷或銻，故陰極銅頗為純粹。鑄成銅線者，純度約 99.96%。

智利 Potrerillos 之 Andes Copper Co. 工場所用之方法，與上法大致相同。陽極係用鉛合金，內含 Sb 15.5%，As 1.7%，Cu 0.05%。電解槽內之液面上，浮以油質，以防酸霧之散出。

Calumet and Arizona Mining Co. 在北美亞利桑那州 Ajo 之 New Cornelia Copper Co 之礦山，以混有硫化礦之孔雀石〔malachite,  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ 〕為原料，行抽出電解法。惟其氧化礦石之品質，與年俱低，至 1930 年其全含銅量，竟減至 1.3% 云（其中能溶於酸者有 1.00%，硫化銅 0.13%）。其法先用硫酸抽出礦石，所得之抽出液中含銅 28 g./l. 及硫酸 20 g./l.，用為電解液。迨電解至液中之銅量約 24 g./l.，硫酸約 24 g./l.，則用以抽出礦石。陽極用硬鉛（含有 3.5% 之銻）。惟該礦石所含之鐵質，同時溶於液中，電解之際，在陽極成  $\text{Fe}^{+++}$ ，在陰極則成  $\text{Fe}^{++}$ ，極足以減低電流效率。故 Ajo 利用下式之反應，

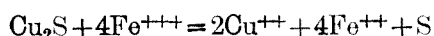


築造特別之塔，先用二氧化硫還元電解液，然後裝於電解槽。在電解槽中， $\text{Fe}^{++}$  被陽極氧化，故液電壓略低（1.9 v）。惟雖有此種設備，電流效率亦僅達 75% 而已。每噸約消費 3000 kwh。

亞利桑那州之 Inspiration Consolidated Copper Co. 亦用硫化鐵



(含銅 0.63%) 與氧化礦 (含銅 0.48%) 之混合礦為原料, 而行提製電解。因硫酸無提製硫化銅之能力, 故其所用之提製液, 以硫酸與硫酸鐵為主要成分。硫酸鐵係用以提製硫化銅者也。



液中之  $\text{Fe}^{+++}$ , 還元為  $\text{Fe}^{++}$  之後, 乃行電解, 則陰極生銅,  $\text{Fe}^{++}$  至陽極復成  $\text{Fe}^{+++}$ , 可再用為抽出液。1926 年此法始供諸實用。其前則先用硫酸抽出氧化礦, 而將餘渣研成粉末, 用浮游選礦法處理之。或用硫酸與硫酸鐵為抽出劑。而將抽出液電解。並設隔膜於兩極間, 使電解液由陰極室入陽極室, 鐵在陰極室內多溶為  $\text{Fe}^{++}$ , 故祇銅可以析離, 在陽極則  $\text{Fe}^{++}$  復氧化為  $\text{Fe}^{+++}$ 。但用隔膜則頗多不便, 現行法之電流效率雖低 (約 65%), 反便於實用也。電解溫度 42, 電流密度 1.2 ~ 1.3 amp/dm.<sup>2</sup>, 液電壓 2.4 v 弱, 每噸銅所需力 3400 kwh。

以上各法概係以氧化礦或氧化硫化混合礦等特殊礦石為原料者也。亞利桑那州之 Hillside 更於 1929 年, 新設工場, 用浮游選礦法, 專處理含銅量約 1~1.25% 之硫化礦。其選得之礦, 銅量達 25~45%。將選出之硫化礦焙燒為氧化礦後, 提製之, 成電解提製液。

由鑛石提製電解法所產之銅, 約占銅全產額之 10%。其原料皆屬特殊礦石, 若能用普通之硫化鑛為原料, 則提製電解法之應用, 當可擴大也。銅之溼式精鍊法, 自昔已有研究之者。其法係將原鑛中之銅抽出, 而加鐵屑於溶液, 使銅沈澱。然現在對於上述之特殊原料, 則改用電解法, 使陰極上析出良質之電解銅。關於其他原料之電解方法, 研究亦頗多, 但經工業的試驗之後, 因困難而仍用鐵屑沈澱法者亦不少。蓋原

料中含有鐵質，電流效率因之減少，實為主要之難點。

用不溶性電極而行電解，除可由鑛石鍊銅之外，更可取回各種廢液中之銅。例如電解鍊銀之廢液，含有多量之硝酸銅。若用磁性氧化鐵為陽極而電解之，則可取回其銅。又如鍍銅之鋁屑，可溶於硝酸，電解之而取其銅。銅氨法之人造絲廢液，含銅量約  $10 \sim 17 \text{ g./l.}$  (硫酸鹽)，可將之電解，而取其銅。

#### 第四節 其他金屬

鑛石或其他材料含有某種金屬時，欲化該金屬為其鹽類溶液，然後加離子化傾向較大之金屬於其中，則由取代作用，溶解於液中之該金屬悉成沈澱。此法為提取金屬之最簡便的方法。例如加鋅於金銀鑛之氰化鹽抽出液，則金銀成為沈澱。然不用取代沈澱法，而將金屬鹽溶液電解，則陰極析出純金屬，亦為提取金屬之良法。關於各種提製電解法，研究甚多。而金銀鑛之氰化鹽抽出液：由氧化鉛礦製成硫酸鉛，再溶之於食鹽水所成之溶液；將錫石 ( $\text{SnO}$ ) 還元，再用硫酸與食鹽液抽出所得之溶液；用氯化鐵抽出磁硫鐵鑛 ( $\text{FeS}$ ) 所得之溶液；將鈦鐵鑛 (ilmenite,  $\text{Fe}(\text{Fe}, \text{Ti})_2\text{O}_4$ ) 加熱還元，再用氯化鐵抽得之溶液；輝安鑛 (stibnite,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) 之酸性或鹼性溶液等之電解方法，且已受工業的試驗。惟未收成效，故現猶未有實用之者。

## 第五章 電鍍及電鑄

### 第一節 電鍍之主要條件

由溶液之電解，使金屬被覆於陰極物體，謂之電鍍。電化學的應用，以此為最先。其應用範圍亦甚廣。電鍍術之研究雖多，然實際的技術，猶多賴於經驗，未能充分運用學理。

電鍍之目的頗多。鍍金、鍍銀，以美觀為目的。鍍鎳、鍍鉻、鍍鎳，則增加美觀又可防銹。鐵上鍍鋅，所以防銹。鍍鉛可防藥品之腐蝕。鍍鉻可防銹與添美觀，更可增其硬度，印刷板面之鍍鉻，即由於此。但不論電鍍目的之如何，電鍍層須具下列各性質：

- ( 1 ) 對於質底有牢固的結合力。
- ( 2 ) 表面平滑，質緻密而有不透性。
- ( 3 ) 各部之厚度均勻。

上列之三項要件，當分述如下。唯未有良法可以試驗之。

欲使質底與電鍍金屬層能密着，則兩者之間，決不可存有其他物質。故電鍍物體之表面，必須完全無銹，拭淨其垢穢，絕對保持清潔。清潔之器物，浸於電解液時，亦常有他種之物質附着於其表面。例如欲鍍銅於鋅器。浸之於硫酸銅溶液時，則即起  $Zn + Cu^{++} \longrightarrow Zn^{++} + Cu$  之變化，鋅器表面，急生海綿狀之銅層。但若用氰化鉀銅 ( $KCuCy_2$ ) 之溶液，則可免此弊。即先由此溶液，使銅電着於表面，然後再用硫酸銅以鍍銅。以

上所述，不過舉其一例而已。凡欲將離子化傾向較小之金屬電鍍於離子化傾向較大之金屬時，均宜加以注意也。鋁器之所以難電鍍者，實由於其離子化傾向甚大，其表面常為氧化物之薄膜所被覆。故表面雖極清潔，一入水中，即生氧化膜，不能電鍍。

質底之表面，苟無雜物膜，則電鍍層能與之直接固着。質底多係金屬。若其性質與電鍍金屬之性質相合，則其附着力強。不合則附着力小。其最合者能成合金。如於鋅器之表面鍍銅、鍍黃銅、鍍銀、鍍金，則接觸面均成合金。銅能與種種金屬，形成合金。故器物之上，往往先鍍銅，然後再鍍他種金屬，俾能密着。質底金屬與電鍍金屬若不能形成合金，且格子恆數大異者，則兩者之接合不牢。溫度膨脹係數之相差甚大者，亦易剝落。

至檢驗附着力強弱之方法，視物體之形狀而異。如係板狀，普通則反覆彎曲之，查其電鍍層有無剝落或生龜裂。若係線狀，則屈曲之成種種曲度，驗其電鍍層之有無剝離。但可應用於各種形狀之普通的測驗法，則未有之。

查驗電鍍層之緻密度，多用化學的方法。如查驗鐵器上之鍍鎳層，則有 Ferroyl 試驗法。其試藥係加硫酸或食鹽於赤血鹽溶液而成。浸電鍍物於試藥，苟電鍍層內，有孔隙通至鐵質，則雖甚微小，亦即於孔旁生青色，由此可知電鍍層之不緻密。銅或銅合金之鍍鉻者，置於氨氣中，則有微孔之部分呈青色。至測驗電鍍層之耐蝕度之方法，則係將電鍍物浸於食鹽或氯化鈣溶液，驗其在規定條件之下，能耐幾久。

電鍍層之厚薄，亦為電鍍之一問題。若一原子列或二原子列之厚度，

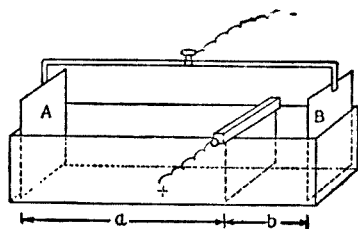
便能呈電鍍金屬之性質，自屬理想的。但實際上則非鍍至相當之厚度不可。鍍成完全緻密之皮膜，殊屬困難。至緻密至如何程度，始適於實用。厚至如何程度，始具電鍍金屬之性質，則隨電鍍金屬之種類而異。茲示其梗概於下：

適於實用之厚度	銻	金	鎳	鋅	鉛
單位 $10^{-5}$ cm.	5	<12.5	20~50	125~250	750

關於鍍成緻密層之必要條件，第二章第二節已詳述之。電鍍溶液，普通係金屬錯鹽。蓋用錯鹽，則電着金屬成微細之結晶粒，而無纖維性。且其電着，甚為均勻故也。

電鍍層各部之厚薄，以愈均勻為愈佳。選定陽極陰極之位置形狀（例如於電流之流通較難之處，則添置補助陽極）及電解液之種類，皆為電鍍均勻之必要條件。電解液之均勻電着力有大小之分，用其大者，則雖凹入處亦能成均勻之電鍍層（如用硼氟酸液以鍍鉛），用其小者，則凹入處難以電着（如鍍鉻液是）。而與電極之相互位置無關也。

布拉姆(Blum)氏創製一種電鍍槽(第 50 圖)，能數量的表示均勻電着力之大小。其電解槽細而長，兩端插陰極，由大銅線連絡之。 $A$  為陰極物體距陽極較遠之部分， $B$  則與陽極較近。先使  $a:b$  之距離，成一定之比（例如 5:1），而測定析出於  $A, B$  之金屬量（例如  $A:B=4.53:1$ ）。電解液之均勻電着性愈大，則析離於  $A, B$  之金屬量，相差愈小。



第 50 圖

電解液之比導電度與電流密度，為均勻電着力之基本要素。比導電度愈大，及因電流密度之增加而起之分極作用（第五篇第二章第二節  $c$  式中之  $\pi$ ）愈甚者，則其均勻電着性亦愈大。用氰化錯鹽為電解液及添加膠質於電解中者，均利用極化作用，以增加均勻電着性者也。

電鍍膜各部之厚薄，則無善法可以測定之。

## 第二節 電鍍手續及電鍍液

電鍍之前，必先清淨物體之表面。清淨法雖多，要不外先浸於鹼性液以去油脂及垢穢，再用酸去鏽。然鏽與垢穢亦可由電解除之。例如以鐵槽為陽極，物體為陰極，在鹼性液中電解之，則可除去油脂及垢穢。以鉛為陽極，物體為陰極，在硫酸中電解之，則可除鏽。蓋陰極所生之氫氣泡，有極大之清淨作用故也。

電鍍時以物體連於陰極，陽極多用欲鍍之金屬。鍍鉻之用鉛陽極，實屬例外。釘、螺絲、螺蓋等纖細之物體，可置於籠或有孔圓筒，不絕迴轉而電解之。線管薄板之電鍍，則須用特殊之設備。大規模之電鍍工場，以用自動裝置為便。電鍍後必須清洗乾燥，並須施以多少之磨銼工作。

電鍍液多由下列四種成分而成。唯一種物質，常具兩成分之作用，故電解液並非必須含四種成分也。

(1) 能生電着金屬之鹽類 最普通者為硫酸鹽及氰化錯鹽。但亦有例外（如鍍鉻之用鉻酸，鍍鉛之用硼氟酸鹽）。

(2) 導電鹽 如前項鹽類之導電度不足，則添加導電鹽。常用者為氯化銨與硫酸銨。間有用鈉、鈣、鎂之氯化物或硫酸鹽者。

(3) pH 調節劑  $H^+$  之活量，對於電鍍之物理的性質，常有重大之影響。故加硼酸等以調節之。

(4) 添加劑 電解液中常添加膠、骨膠、糖類、樹膠、酚類，使電着物具有良好之物理的性質。

但實際上所用之電鍍液，除能得良好之電鍍層外，尚須具備種種之條件，以增加工場之能率。即(1)可用大電流密度，(2)可在常溫電解，(3)液之成分，不致因長期使用而變化，(4)其價廉，不致呆費多額之固定資本。此皆電解液之應具條件也。

茲將電鍍之各種條件，表列於次。在大規模之電鍍工場，則硫酸鹽較氰化錯鹽為便：

電鍍金屬	電 鍍 液 之 主 成 分	溫 度	陰極電流密度
	( 濃度單位係規定 $N$ )		amp/dm. <sup>2</sup>
金	KCN, $KAu(CN)_2$ 0.20 0.02	60~80°	0.1~1.0
銀	NaCN, $NaAg(CN)_2$ 0.44 0.22	15~25°	0.3
銅	$CuSO_4$ , $H_2SO_4$ $Cl.CN$ , $NaCN$ , $Na_2CO_3$ } 0.25 0.60 0.30 }	25~50° { 15~25° 40~50°	1.5~4.0 <0.3 <0.6
黃 銅	$Cl.CN$ , $Zn(CN)_2$ , $NaCN$ , $Na_2CO_3$ 0.35 0.23 0.87 0.14	40~50°	0.2~0.4
鋅	$ZnSO_4$ , $NH_4Cl$ , $CH_3COONH_4$ , $H_2SO_4$ }	{ 15~25° 50~60°	1.5~3 8~10
錫	$NaCN$ , $Na_2Cd(CN)_4$ , $NaOH$ 0.5 0.5 0.5	20~30°	0.5~2

鎳	CdSO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	—
	NiSO <sub>4</sub> , NH <sub>4</sub> Cl, H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	20~30°	0.5~1.0
	NiSO <sub>4</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , NH <sub>4</sub> Cl, H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	20~30°	0.3~0.55
鈷	NiSO <sub>4</sub> , NiCl <sub>2</sub> , H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	50~60°	2~5
	CoSO <sub>4</sub> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	20~30°	3~16.5
鐵	FeCl <sub>2</sub> , CaCl <sub>2</sub>	90~110°	10~20
	FeSO <sub>4</sub> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20~30°	2~3
鉛	Pb(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , HBF <sub>4</sub>	20~30°	<3
	Pb(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , HClO <sub>4</sub>	20~30°	2~3
鉻	CrO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	40~50°	10~30
	250 g./l. 2.5 g./l.		

關於合金如 Cu-Zn, Cr-Sn, Pb-Sn, Pb-Th, Ni-Co, Ni-Cu, Ni-Fe, Cr-Fe 等之電鍍, 研究頗多, 將來可望成功。而黃銅及 Palm-alloy (Ni-Fe) 之電鍍, 則已供實用。

### 第三節 電鑄

利用電析以複製原型, 稱為電鑄。其原理與電鍍無異。唯電鑄則質底與電着金屬不相黏着, 易以剝離。電析層 (或稱電附層) 之凹凸形狀, 不分巨細, 必須與原型畢肖。

原型之上, 黏以密臘、地蠟、石蠟馬來樹脂 (guttapercha) 等可塑性物質或柔軟金屬 (如鉛類), 製成陰型, 以之為陰極而行電解, 則得與原型相同之陽型。由原型製造陰型, 亦有用電鑄者。

陰型之表面, 宜預先塗以石墨粉。若係金屬陰型, 可先於其表面, 形成硫化物或碘化物之薄膜。如係非金屬陰型, 可預先塗以青銅粉, 順次



用  $\text{NaAg}(\text{CN})_2$  與硫化氫處理之，則陰型面上之電着層，易以剝離。以陰型物體為陰極而行電解，則得陽型之電着，其形與原型畢肖。陽型之裏面，多鑄入易熔金屬，以保持其形狀。

電鑄手續若得其法，則鑄出之物體，酷以原型。鋼質陰型之鑄鍍時，則闊僅  $5 \times 10^{-6}$  cm. 之細線，亦能顯出於陽型。

印刷版之電鑄多用銅。其電解液為硫酸銅與硫酸。欲得堅固之表面，則用鐵或鎳，或鍍鉻於其表面。

利用電鑄法，可製成種種之物體。留聲機片之鑄模，係由蠟原版之電鑄而成。無駁口之銅管鐵管，係將圓筒形之陰極電着而成。用迴轉圓筒形之陰極，可製成無限長之極薄（厚僅 0.043 mm.）而又緻密之銅板。汽車用之構造複雜之汽筒及鈹之拋物鏡面，皆可由電鑄製成之。

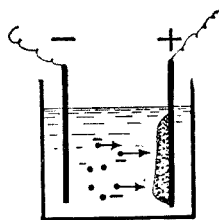
## 第六篇 界面電解法

### 第一節 界面電解之現象

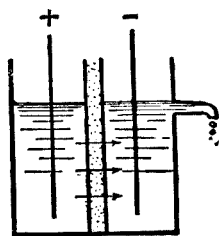
二相之界面，普通存有一定之電位差，常用 $\zeta$ 表之。若係固液兩相，則以固體之電荷符號，作為 $\zeta$ 之符號。此乃密着固定於界面之液層與運動自由之液層間之電位差也。因有此電位差，遂生種種之現象。

液體之中，浮游有固狀，粉狀，或氣泡時，裝陰陽兩電極於其中，而通以電氣，則粉粒或泡粒向反對荷電之極而進行（第 51 圖）。此現象稱為電泳（electrophoresis）。電流不絕，則粒子終乃凝集於該電極。液體之進行方向，則與粒子之泳動方向相反。粒子之在水中其 $\zeta$ 多為負，故向陽極。如第 52 圖，插隔膜於液中，分之為兩室，而通以電流，則隔膜對於該液，具有 $\zeta$ 之電位差，因膜不能移動，液乃通過隔膜，由此室而入他室。此現象稱為電滲（electro-osmosis）。

上述二相之相對的移動，係以 $\zeta$ 為原因者。然亦可由液之相對的移動，以增 $\zeta$ 之值。如將液壓入隔膜或毛管，使之流動，則 $\zeta$ 增加。此電位差稱為流動電位（streaming potential）。浮游於液中之粒子，受力之作用（如重力之作用），



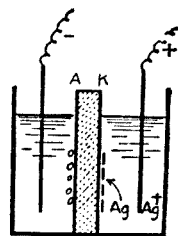
第 51 圖



第 52 圖

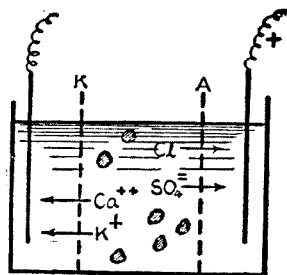
在液中運動，則  $\zeta$  增加。此電位差稱為泳動電壓 (migration potential)。

取重金屬鹽 (如  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{CuSO}_4$  之類) 之水溶液，插以隔膜分為兩室，而通以電流，則隔膜面之向陽極者，析出金屬 ( $\text{Ag}$ ,  $\text{Cu}$ )，其作用有如陰極。此現象稱為細隙電解 (electrostenolysis) (第 53 圖)。將含有電解質之溶液盛於隔膜室，並插電極於其外室，而通電流，則電解質通過隔膜而為電極所吸引。此現象稱為電滲分析 (electro-dialysis)。



第 53 圖

以上所述，皆係關於界面電位差 ( $\zeta$ ) 之現象 (即電氣透析，亦與隔膜之  $\zeta$  有大關係)，可總稱之為界面電解現象。但亦有人以 “electro-osmosis” 之一語總括之者。如是則 electro-osmosis 有廣狹之兩義。例如專利特許之記錄，往往對於 “electro-osmosis” 一語，下最廣義的解釋，凡現象之關涉於膠質，浮游物及界面者，概包括於其中。然此解釋，則未免過於廣汎也。



第 54 圖

界面電解現象，已有發見於 1890 年前後者。二十世紀初期，德國 Botho Schwerin 伯爵曾注力於其工業的應用。迨至近年，其效果始著。現在已供實用者，為泳動，滲透及滲透分析。欲利用流動電壓以起電之專利，亦曾有之，惟只屬理想而已。細隙電解，將來或可應用於美術工藝。

要之各種界面電解法之應用，尚屬初期，將來必大有可期待者也。

## 第二節 各種應用

電泳及電滲之重要因子爲 $\zeta$ （單位爲 $v$ ）。今有液體，其透電常數爲 $D$ ，黏度爲 $\eta$ ，比導電度爲 $\kappa$ ，則此液體中之電泳及電滲之速度，可用次式表示之。 $H$ 爲電場之強度（單位 $v/cm.$ ）， $I$ 爲電流之大（單位 $amp$ ）。

$$\text{粒子在液中泳動之速度 } u \text{ cm./秒} = \text{恆數} \cdot \zeta \cdot \frac{D}{\eta} \cdot H$$

$$\text{液通過膜內之滲透速度 } V \text{ c.c./秒} = \text{恆數} \cdot \zeta \cdot \frac{D}{\kappa\eta} \cdot I$$

在常溫，將水之 $D$ 及 $\eta$ 近似的代入之，則

$$u \text{ cm./秒} = 0.007 \cdot \zeta \cdot H.$$

$$V \text{ c.c./秒} = 0.007 \cdot \zeta \cdot \frac{I}{\kappa}$$

此時宜注意者，則 $D$ ， $\eta$ 及 $\kappa$ 均爲液之性質。粒子或隔膜等固相之性質，俱不直接表示於式內。唯其與液之相對的關係，現諸 $\zeta$ 而已。故不論粒子之爲氣泡，或爲固體，苟其 $\zeta$ 相等，則其行爲相同。至於滲透速度，若 $\zeta$ ， $\kappa$ 及 $I$ 相等，則不論隔膜之厚薄與廣狹，流量 $V$ 亦必相同。

$\zeta$ 之值通常在 $+0.05 v \sim -0.05 v$ 之間。在水溶液內，則 $\zeta$ 多爲負。玻璃，石英，黏土，碳化矽，石棉，油滴，氣泡等皆爲負。故當電泳之際，粒子行向陽極。滲透時則水入於陰極室。若粒子爲金屬之氧化物或氫氧化物，則與普通物質不同，其 $\zeta$ 爲正。然在強鹼液中，則亦爲負。金屬粉則多爲負。普通鹼性物質，多成正粒，酸性物質，多爲負粒。粒子之符號，頗受液

中離子之影響，而尤以多元離子( $Al^{+++}$ ,  $FeCy_6^{\equiv}$ ,  $FeCy_6^{\equiv}$  之類) 與  $H^+$ ,  $OH^-$  之影響為大。此類離子，吸着於界面，則變其值，甚則變其正負符號。實際上常利用此類影響。

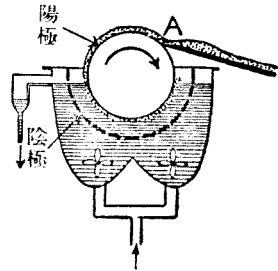
Schwerin 伯曾欲利用滲透與泳動，除去泥狀體中之水分。其所最費力者，厥為泥煤之脫水。泥煤中含有 90% 之水分，難以乾燥。若研碎成泥狀體，置於電極之間，通以電流，則水流出於陰極。水分較少之泥煤（水分 65%），咸集於電極。然此計劃，卒未獲工業的成功。其原因係由於經過此手續之後，水分不能完全除淨，猶須乾燥。對於每除去一立方公尺之水，需要 40~50 kwh 之電力，而除水後所得之物質，又不過賤價之燃料而已。苟屬高價之製品，則或可成功，亦未可知。

界面電解現象，當可利用於黏土泥漿體。用粘土製磚之際，將堅硬之泥質化成膏狀，由金屬嘴壓出之，而切成適當之大小。嘴之內面，普通塗油以減摩擦。若不搽油，而將金屬嘴駁接於陰極，則由電滲之作用，其表面常為水所溼潤 (Dawkin, 1913)。此即所謂電滲之減摩法。唯通常所用之油法，非常簡便，無需藉助於電減摩法也。陶磁器之形成法中，有所謂鑄造法者。即於石膏製之鑄模中，注入黏土漿，則鑄模吸收水分，器乃形成。但因石膏模質軟，鑄多之後，細線崩壞。若用金屬之鑄模，而以之為陽極，利用電滲以行脫水鑄塑，則模型可以長久使用 (B. J. Allen)。但因陽極上發生多少之氣體，鑄成物之肌質粗澁，故此法亦未供實用。用黏土製造大形之耐火磚或玻璃窰時，形成之後，須費數月之時間，待其徐徐乾燥。蓋因表面之水分發散之後，內部之水分，由擴散及毛管之作用，滲至表面，需費時日也。苟能利用電滲法，則或可稍縮乾燥

時間，而製品之性質，又不至損傷也。

關於黏土工業方面，則有利用電泳以精鍊黏土或高嶺土者。捷克斯拉夫，德意志，奧大利等國，每年由此法製成之黏土約 18,000 噸。其法於一分之粒土或高嶺土中，加數分之水，使成泥狀體，並加少許之鹼劑（普通用矽酸鈉），俾泥不致沈澱，而裝於沈降箱。黏土原係由岩石之風化而成，其風化未完之粗粒，在箱內沈降，作初步之精鍊。然後移於滲透機。

滲透機為長方形箱，其中之陽極係硬鉛製之圓筒（直徑 60 cm.，長 100~170 cm.），能沿箱之長軸，徐徐迴轉。其下有黃銅網製之陰極。器底則有攪拌機。泥漿自底流入，粗粒下沈，其大部分則浮游，泥水自上溢出。粘土在陽極積成大塊層，厚約 6~12 mm.。若原料為高嶺土，則塊層內之水分約 35%，如係可塑性陶土，則水分約 15~18%。如所用電壓為 75~100 v，電流密度為 10 amp/m.<sup>2</sup>，則由高嶺土製造每噸之含水黏土，約需 25 kwh。由可塑性陶土，則約需 40 kwh。如此精鍊而成之黏土，質地均勻，極便雕塑，品質甚佳。且較諸水簸法操作簡易，工場占地不多。



第 55 圖

若原料為高嶺土，則塊層內之水分約 35%，如係可塑性陶土，則水分約 15~18%。如所用電壓為 75~100 v，電流密度為 10 amp/m.<sup>2</sup>，則由高嶺土製造每噸之含水黏土，約需 25 kwh。由可塑性陶土，則約需 40 kwh。如此精鍊而成之黏土，質地均勻，極便雕塑，品質甚佳。且較諸水簸法操作簡易，工場占地不多。

橡膠乳液之沈澱及橡膠之電附 橡膠之乳液，係橡膠碳化氫之微滴浮游於水中所成之乳濁體 (emulsion)，微滴之表面，有蛋白質（其等電點在 pH=4.8）之薄層，乳液之 pH 為 5.8~6.4，故其粒為負。普

通加酸於乳液，減低其 pH 至 4.8 以下，使之凝固。然由電泳之作用，亦可使橡膠凝固於陰極之上。

電泳之凝固作用，並非限於橡膠汁也。他如橡膠乳液之含有加硫用之硫黃，充填料，顏料及加硫促進藥者，亦可利用電泳以使其凝固，例如用下表之配合物，

成 分	橡 膠	硫 黃	氧化鋅粉	煤 烟	式苯基蒞	水
分 量 g.	317.5	45.3	68.1	20.4	2.2	3000

橡膠面之電流密度為  $1.5 \sim 15.5 \text{ amp/dm.}^2$ ，則凝膠電着於陰極。將電着物加熱，應可達加硫之目的。此種意匠，頗饒興趣：且可得相當之均一電附。製造形狀複雜之器物，多細孔之膜，線，帶等，俱可用之。

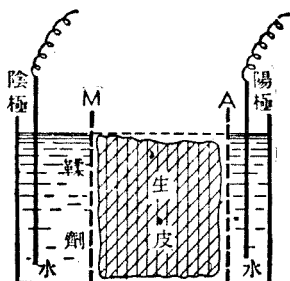
但實際上，則因陽極上發生多少之氣體，似頗不便。於是有種種改良計劃。例如（1）用稍能溶解之金屬為電極，使不發生氣體。此種金屬，以鋅為最宜。（2）於電極之直前，置多孔性之石膏膜，以抽出氣體。（3）豫加  $\text{SO}_3^-$ ， $\text{S}_2\text{O}_4^-$ ， $\text{S}_2\text{O}_3^-$  等還元性離子於液中。（4）加  $\text{Th}^{+++}$  於酸性液，使微滴帶正電，而電着於陰極。（1）（2）兩法，最合實用之目的。

1921~1923 年間，美國 Sheppard 與 Eberlein，奧大利之 Klein 與 Szevàry，首先應用此法於橡膠工業，其所得之專利權甚多，且創立公司數間，互訂協定。現在美國方面，併合為 American Anode Co.，其在歐洲之權利，則為 Dunlop Rubber Co. 所掌握。

此外礦石與顏料粉等，亦當可利用電泳，使其分別沈澱而精鍊之。

但未有實用之者。

液體滲入於物質之作用，可利用電泳及電滲以促進之。例如電鞣皮法（第 56 圖），鞣皮液中之單寧粒子，帶負電荷，為陽極所吸引，通過  $M$  而滲入於生皮。陽極之旁，置以羊皮紙製之隔膜  $A$ ，則其  $\zeta$  為負。單寧之負粒子，不能通過，故不致竄入陽極，被其氧化以致損失也。



第 56 圖

然  $M$  則須通過單寧，其  $\zeta$  宜正，故以皮革製之。

通常之鞣皮法，費時甚多。電鞣皮法，則甚簡易。歐洲大陸之工場曾有用之者，當時以為頗有希望。惟邇來通常之鞣皮法，長足進步，電氣法又漸廢矣。

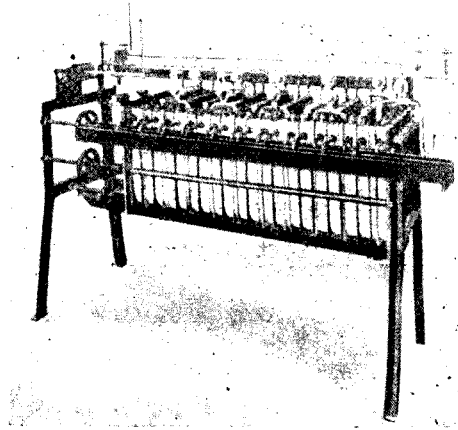
隔膜之性質，對於界面電解，有極大之關係。植物性隔膜之  $\zeta$  多為負，動物性隔膜則多為正。液中之電解質，對於  $\zeta$  之正負及其值之大小，亦有重大之影響。

各種界面電解法之中，應用最廣者，厥為電滲分析法。水之清淨工程，現已用之。其裝置之概要如第 54 圖，係一個三室器，其隔膜面積大而幅小。中室之內，盛待清淨之粗水。通以電流，則  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{++}$  等陽離子，行向陰極室， $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{=}$ 、 $\text{CO}_3^{=}$  等陰離子，行向陽極室。迨中室之離子已少，則膠質粒子亦泳動。電解透析之際，陽陰兩離子之除去速度，必須相稱，中室之水始不致呈酸或鹼性。故必須選擇陽陰兩隔膜之種類，以調節此速度。水清淨工程所用之陽極隔膜，為熟皮或鉻膠（chrome



gelatine)，陰極隔膜則為帆布。陽極之材料為磁性氧化鐵，陰極為鐵或鋅板，實際的裝置，係將十個三室器連結而成，水由此室順次流至他室，最後成為淨水。第 57 圖係此裝置之外觀。電力之消費量，隨粗水之含鹽量及所欲精製之程度而異，大致上每  $1 \text{ m}^3$  約需 20 kwh。

廢糖蜜之中，含有多量之蔗糖，惟因混有鹽類（如  $\text{KCl}$ ， $\text{K}_2\text{SO}_4$  等），蔗糖不能析晶，而成糖蜜之狀態。此類鹽類，亦可利用電滲分析以除去之。亞鐵氰化銅沈澱而成之膜，質極緻密，用為陽極膜，可免糖之損失。陽極膜則用鉻



第 57 圖

膠膜。俾陰離子能自由通過，中室能常保其中性（否則往往變成酸性）。

除去鹽類之後，以其直接取回蔗糖，不若先將糖蜜轉化，然後行電解透析，除去其電解液，以製轉化糖，較為有利。

電滲分析又常用於血清之製造。他如顏料等不溶性物質或牛膠，甘油等所含之電解物，亦可用電氣透析法除淨之。其需費不多，用途當益廣也。

## 第七篇 熔融鹽之電解

### 第一章 總說

現今之輕金屬，皆由熔融鹽之電解而成。熔融鹽之種類，隨所欲製造之金屬而異。例如製鈉用食鹽或苛性鈉。製鎂則用氯化鎂與食鹽。製鋁則將氧化鋁融於  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  而行電解。故輕金屬之製造，為熔融鹽電解之最大用途。迨至近年則鋁之精鍊，亦已有用熔融鹽之電解者矣。

輕金屬之外。重金屬亦可由熔融電解製造之。鋅及鉛之熔融鹽電解法之工業的試製，昔已行之。鎢與鉬之製造，想亦可用此法。他如電鍍電鍍，若能應用熔融鹽之電解，當有良好結果。例如由低溫熔融鹽之電解，能將鋁鍍於他種金屬之上。

熔融鹽之電解情形，與水溶液大致相同。例如法拉第定律，可以嚴密的適用。電析之際，離子化傾向最小之貴金屬，則最易析離於陰極。惟高低之順序，與常溫水溶液之電解，間有不同耳。

熔融鹽電解與水溶液電解迥異之點，亦屬不少。綜而言之，則有以下兩點。

- (1) 熔融鹽內不含水分（夾雜物中之水分，不在此例）
- (2) 熔融電解係在高溫

熔融鹽之中，不含水分，關於其中之離子之狀態及電離時之情況，尙未有明確之研究。據著者之意見，則除特殊之鹽類外（如  $\text{HgCl}_2$ ，

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HPO<sub>3</sub> 等), 熔融鹽似係完全解離。惟離子所處之狀態, 未必盡適於導電, 其能導電者, 一公分分子中, 必須具有一定限度以上之能力 (例如  $Q \text{ cal.}$ )。(詳細可參照著者之電氣化學之理論及應用)。故分子導電度  $\mu$  可用下式表示之, 即  $\log \mu$  與  $\frac{1}{T}$  有直線的關係:

$$\mu = Be^{-\frac{Q}{RT}}$$

$$\text{或} \quad \log \mu = -\frac{A}{T} + B', \quad A = \frac{Q}{4579}$$

Jaeger 及 Kampa 兩氏, 對於下列十二種鹽類, 曾作精密的測定, 其結果與上式頗合, 相差多在 1% 以內:

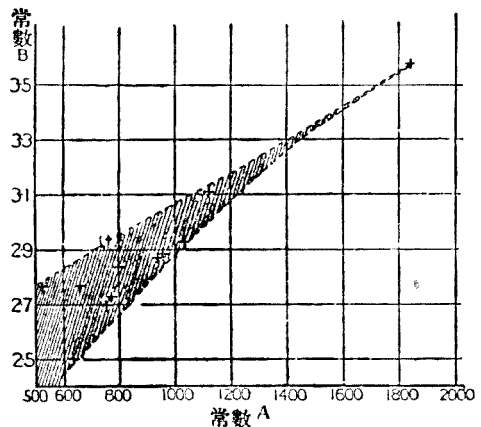
鹽	常數 $A$	常數 $B'$	鹽	常數 $A$	常數 $B'$
KF	1845	3.577	KI	773.8	2.7255
KCl	1124	3.111	LiNO <sub>3</sub>	(760)	2.939) [LiNO <sub>3</sub> 因有吸溼性及揮發性, 難以測定]
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	1033.1	2.9272	RbNO <sub>3</sub>	757.2	2.7029
KBr	954.8	2.8883	NaNO <sub>3</sub>	656.6	2.7680
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	942.3	2.875	CsNO <sub>3</sub>	633.6	2.502
KNO <sub>3</sub>	796.6	2.840	NaI	517.8	2.772

由上表及第 58 圖觀之, 則  $A$  之大者, 其  $B$  亦大, 兩者之間, 似有一定之關係。

熔融鹽之比導電度  $\kappa$ , 多在 0.1~4 之間。較水溶液, 約大十倍。溫度上昇, 則  $\kappa$  隨之而增。溫度過高, 則常生不良之影響。

熔融鹽之電解溫度頗高, 故電極之反應與液之擴散俱速, 不若水溶液電解之有濃度分極及因化學反應之遲緩而起之分極, 甚為便利。惟若

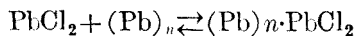
有有害之副反應，則亦隨之迅速進行。例如電解析離之金屬，易為空氣所氧化。且在高温，熔融爐及電解形成物，對於電解槽，呈猛烈之腐蝕作用。普通將電解浴之接觸於電解槽壁之部分，凍結使成薄層，以免熔融鹽之侵蝕槽壁。



第 58 圖

用現行之方法，則析離於陰極之金屬，俱在溶融狀態，故不若水溶液電解，對於析離金屬之物理的性質，有顧慮之必要。且以其電解液不含水分，故不致有氫之放電妨礙金屬之析離。

熔融鹽電解之際，常生金屬霧。當金屬熔於熔融鹽時，至某溫度以上，則由金屬放出着色之霧狀體；擴散於熔融鹽之全部。其濃度隨溫度而定，成平衡狀態。溫度愈高，則分散於熔體中之金屬量愈多。徐徐冷卻之，則霧漸次凝集，復成原時之金屬塊。霧狀金屬之狀態，其在鉛與氯化鉛則如次：



即由少數原子之集團（ $n$  之小者為 1，大者約 20） $(\text{Pb})_n$  及此集團與熔融鹽分子之錯鹽，結合成霧。霧之所以生，係由於鹽尚具有剩餘之原子價。若加以他種鹽（如加氯化鉀於氯化鉛），使成複鹽，而飽和其原子價，則金屬霧之量減少。霧狀之金屬極易反應，為電流損失之主因。故

電解浴務必使用複鹽，或提低溫度，以防生霧。

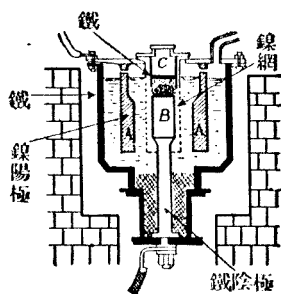
熔融鹽電解之溫度過高，則發生種種有害影響，電流之損失，因之增加，已如上述。故普通施以種種之設計，冀能在低溫電解。例如加無害或有益之鹽類於熔融鹽之主要成分，以提低其融點。此種混合鹽電解液之導電度，比重及表面張力等，對於電解條件，自亦有重要之關係也。

熔融鹽電解時，有所謂陽極效應 (anode effect) 者，此亦與水溶液電解相異之點也。用石墨等不溶性陽極電解熔融鹵族鹽類時，電流密度若達一定之限度，則陽極面為鹵族氣體之薄膜所被覆，電流或電弧而通過其間，電解所必需之浴電壓大增，且發音響。鹵族鹽類中，氟化物最易起此現象，碘化物最難。電解浴中，若有氧化物，則陽極效果較少。如製鋁之際， $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  液中之  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，一至缺乏，則往往生陽極效應，是其好例。

## 第二章 鈉之製造

鈉爲氰化鈉，氨基鈉及過氧化鈉等之原料，與冶金，漂白，有機合成化學（尤其是人造鹽）等工業，有密切之關係，亦一最古之電化學工業也。

1. 由苛性鈉製鈉法 此法係卡斯特內(Castner)氏所創始，迄至近年，幾爲製鈉之唯一方法。但自最近食鹽電解工業勃興以來，漸失其昔日之盛況。卡斯特內氏之電解槽（第59圖）爲圓筒形（1200 amp單位，徑18'，高2'，可裝苛性鈉250 lb.），鈉粒自中央之陰極B上浮，而集於小圓筒C。時時開C之蓋，用鐵網杓子掬出之，熔之於石蠟，除淨苛性鈉，使鈉粒凝集，而注入模型之中。工業用之苛性鈉，融點約在 $300^{\circ}$ ，電解溫度約 $320^{\circ}$ 。液電壓爲4.5~5 v，每1 kg.之鈉約需15 kwh.



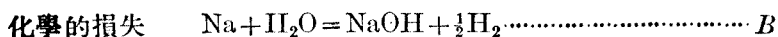
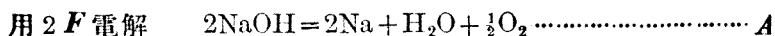
第 59 圖

當苛性鈉電解之際，在陰極則由

$\text{Na}^+ + \ominus \rightarrow \text{Na}$  而生鈉。在陽極則由  $2\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\ominus$ ，發生氧氣。陽極所生之水，停積於電解液中，爲電流損失之大原因。蓋陰極之鈉，一入陽極室，則起化學反應： $\text{Na} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \frac{1}{2}\text{H}_2$ ，復變爲苛性鈉，氫與氧相混，危險實甚。鈉粒之竄入陽極室，雖可用鐵絲網（參照第59圖）防止之，惟鈉頗能溶於苛性鈉，殊難防止其不入陽極室也。

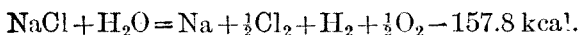
且水亦能由陽極室擴散至陰極室，在此與鈉起化學作用。

電解時所生之水，若假定不能蒸散，全部停積於電解液中，而呈上述之不良影響，則全體之變化如次：



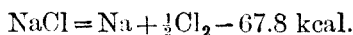
即由 2 F，祇可得一克原子之鈉。由 A 式言之，則電流效率，最高亦僅 50%。實際上則卡斯特內電解槽之電流效率，不過 40% 而已。邇來改良之計劃頗多，要不外欲自電解液除去因 A 式而成之水蒸氣。例如 BASF 法，將含水之苛性鈉，自陽極室（或並自陰極室）導出於電解槽外，熱之以除其水分，然後陸續供給於陰極。其成績甚良云。又如 Aussig 工場法，則裝陽極於熔融鹽之上面，增其電流密度，使該處發生高溫，生於陽極之水分，能即刻蒸散。

**2. 由食鹽製鈉法** 苛性鈉係由食鹽之電解而成。故由食鹽製鈉，計有兩段電解工程。即先將食鹽溶液電解，製成苛性鈉，再將苛性鈉電解，即可得鈉，其間之反應，可綜括之如下：



由此間接的方法，則工程之中，必須用水溶解食鹽。復由苛性鈉蒸散水分。無謂之工作甚多。

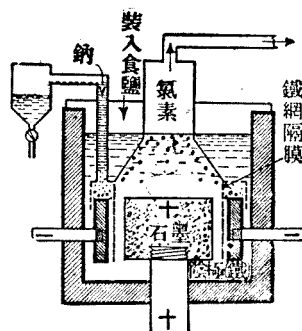
倘若直接將食鹽電解，則由下之反應，理應可以簡單之手續，僅少之電力，由食鹽製鈉：



此法曾經多數之研究及工業的試驗，卒因種種之困難，不獲成功。蓋食

鹽融解之溫度甚高 (805°), 器物之材質, 易被腐蝕, 鈉霧劇烈, 鈉之蒸氣張力高, 燃燒損失亦大。迨自 Downs 之電解槽出後, 由食鹽製鈉之方法, 始告成功。現在德美兩國, 已實用此法 (第 60 圖)。

**3. 道恩 (Downs) 電解槽** 自電解槽之上部裝入食鹽, 利用餘熱而去其水分。熔融之後與陰極接觸, 則鈉生於陰極。鈉粒聚集於鐵網隔膜內而上浮, 為液重所壓迫, 乃沿管而上, 出於槽外。陽極為石墨, 在此發生之氯氣, 因



第 60 圖

不含水分, 故捕集氯氣所用之鐘罩, 可用鐵板製之, 或於鐵板之內面鑲以陶器。即普通之陶器亦無不可。

電解溫度開約 600° 故電解液中當加有他種鹽類, 以提低融點。據 Smith 及 Veazey, 則食鹽 35.6% 與碳酸鈉 64.4% 之混合物, 能在 600° 熔融。據 Danneel 之研究, 若用食鹽, 氯化鉀及氟化鈉之混合物以製電解液, 則可在 600° 電解。其所製之鈉, 雖含微量之鉀 (約 0.5%)。然性質上則與純鈉無異。

Downs 電解槽之電流效率 75%, 1 kg. 之鈉需電力 14~16 kwh 雖係由食鹽直接製造, 其所需要力則與 Castner 法無大異。

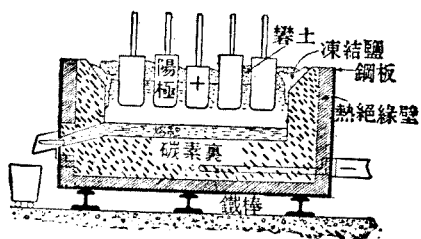


### 第三章 鋁之製造

鋁為現代極重要之金屬，自昔用以製日用器具。自質輕而堅固之鋁合金 duralumin (Al 95.5%, Cu 3%, Mn 1%, Mg 0.5%) 發見以後，鋁不特利用於飛機飛船，各種建築材料亦多用之。純鋁能抵抗硝酸，故又用以製化學器具。是以鋁之消費額，日見增加，而其製造，亦遂成為極重要之電化學工業。

鋁為最新之大工業的金屬。1828 年 Wöhler 氏首先遊離之。觀夫金銀銅鐵鉛鋅等之冶金方法，無不經過幾多之變遷。然則鋁之冶金法，今後亦當大有進步。而可為鍊鋁之原料。自屬不少也。

Wöhler 氏最初加鉀於氯化鋁而熱之，製得鋁粉。1845 年，通氯化鋁汽於鉀，製成粒狀鋁。1855 年 Sainte-Claire-Deville 加鈉於氯化鋁，製成鋁塊，最初之製鋁工場，在法國 Salindres，此係使鈉與  $\text{Na}_3\text{AlCl}_6$  化合而成鋁者也。電解法最初用  $\text{Na}_3\text{AlCl}_6$  (Bunsen 及 St. Claire-Deville) 為電解液，繼則用  $\text{Na}_3\text{AlCl}_6$  與  $\text{K}_3\text{AlCl}_6$  之混合鹽。1886~1888 年，美國之 Hall，法國之 Heroult 所用之工業的方法，則以  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (冰晶石) 為電解液主成分，而以氧化鋁，用碳為陽極而行電解。並利用電流之熱，以保持

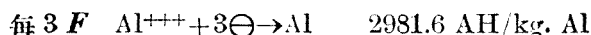


第 61 圖

電解溫度。

現用之電解槽如第 61 圖，係鋼製之淺四方箱。底為碳陰極（厚 20 ~ 30 cm.），其製法有二。其一將焦煤粉，瀝青及黑焦油之混合物，敷於底上，在 600 ~ 800° 煨燒之。又一法則將曾經煨燒之碳磚，用黑焦油，瀝青，焦煤粉為接合劑，鋪於底面。碳層之上為熔融鹽，其上懸有多數之碳陽極。

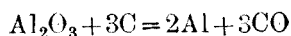
電解時鋁在陰極放電，



（若假定  $\text{Al}_2\text{O}_3$  之分解電壓為 2.2 v，則理論上應為 6.57 kw/h/kg. Al）

電解溫度為 900 ~ 1000°，在此溫度則鋁之比重大於電解液，故鋁沈底。經過適當之時間後，乃流出之。如手續得宜，則鈉不致混入其中。

在陽極，則  $\text{O}^-$  之放電，較  $\text{F}^-$  為易，故發生氧氣。惟陽極為碳，電解之溫度又高，碳被氧化，發生一氧化碳與二氧化碳之混合氣體。故陽極逐漸消耗。今若假定陽極之燃燒，盡成一氧化碳，則陽陰兩極之變化，可總合如下。 $3\text{C}/2\text{Al}$  等於質量比  $\frac{3}{2}$ 。



質量之比      102      36      54

電解進行之間，電解液中之氧化鋁漸減。苟不加補充，則陽極終乃生陽極效應（參照第一章總說），故宜於適當之時期，陸續補充氧化鋁於液中。氧化鋁之比重，隨其製法而異，然皆大於電解液。而其曾經電爐熔過者，比重大至 4。氧化鋁之比重如是之大，理應沈於電解液底。但實際上，則電解液中通有大電流，熔融鹽之流動，甚為劇烈。氧化鋁之比重

雖大。以其粒微細，故能隨熔融鹽之流動，運行液中而不致沈澱。其溶解速度，隨粒之大小，孔之多少，電解液溫度之高低，液內氧化鋁之多寡而異。但數分鐘之內，則俱可溶解也。

電解槽之能力單位，小者 8000 amp，大者 30,000 amp。槽之大隨單位之大小而異。例如 14,500 單位者，內  $6' \times 6' \times 3'$ ，外  $8' \times 4\frac{1}{2}' \times 2\frac{1}{2}'$ ，陰極底之電流密度  $4300 \text{ amp/m.}^2$ ，液電壓約  $6 \text{ v}$  ( $5 \sim 7 \text{ v}$ )。電流效率  $70 \sim 90\%$ ，每一噸之鋁約需電力 25000 kwh。氧化鋁溶解於冰晶石時，其分解電壓約  $2.1 \sim 2.2 \text{ v}$  (實測值)。故電力效率約 25%。損失之電力，大部分消費於保持電解槽之高溫。

兩極間之間隔，不過數公釐。且因陽極之數甚多，若其高低之調節，不得其宜（各陽極之消耗程度不同，故宜各別調節之），或有塊狀物介於其間，則兩極之間，往往構成捷路。又因溫度高，兩極間之間隔小，電流之因金屬霧而損失者亦多。短絡與金屬霧，實為電流損失之二大原因。欲增大兩極間之距離，以減電流之損失，則電壓又須增加。故最有利之條件，未必在電流效率最大之時，而最小之電力消費，亦未必最為有利。

冰晶石在理論上不致消耗。惟實際上則有多少之減少，宜補充之。普通並宜添加少許之氟化鈣。製造一噸之鋁所需之材料如下：

氧 化 鋁	約 2 t
冰 晶 石	0.09 ~ 0.12 (此外需氟化鈣若干)
電 極	0.5 ~ 0.8

製鋁用之碳陽極，應具種種要件。而其最要者，則灰分宜少及具有

良好之導電度。普通電爐之電極，細而長。蓋在電弧或抵抗體內低落之電壓大（數十 $v$ ），而在電極中低落之電壓較小，故以細長為宜。然鋁之電解，則因全體之電壓小，而電流甚大，故在電極中低落之電阻亦大。是以電極之形狀，宜大而短，電極之質料，則宜具有良導電度。石墨之導電度甚大，若用為電極，似甚便當。但實際上則不然，蓋石墨價昂，電解之間，陽極逐漸消耗，不啻一種原料，殊不經濟。且石墨比重大，其細片不能浮於電解液上，而游行槽中或沈於槽底。氧化鋁雖能溶於電解液，而石墨則不溶，殊屬不便。

且因石墨陽極消耗不已，電解液中之灰分漸增。若灰分單為氧化鋁，固無妨障。但實際上含有多量之 $Fe_2O_3$ 或 $SiO_2$ ，以致鐵砂混入製品之中。故陽極之灰分，不可超過1%，其原料以無灰之碳質為宜。普通所用之材料，為煤油焦煤，瀝青焦煤，甑炭等。用黑焦油，瀝青等捏和之，用水壓機壓成適當之形狀，並在適當之溫度煅燒之，以增其導電度。製造10,000噸之鋁，至少需8000噸前後之電極，其量不可謂少也。

Söderberg所發明之自己燒成連續電極（第八篇，第二章，第二節3），已試用於製鋁工業。殊堪注意者也。

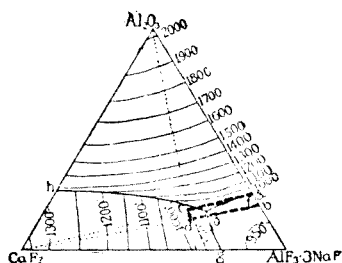
**1. 電解液之成分及性質** 電解液之主要成分為冰晶石（ $Na_3AlF_6$ ），此外加少許之氟化鈣或氟化鈉，而溶解氧化鋁於其中。

冰晶石產於格林蘭西南海岸之伊威賓（Ivigut），在昔曾壟斷世界市場。惟近年來則多用人造品矣。冰晶石不可含氧化矽及氧化鐵。添加之氟化鈣，亦必須純粹。

電解液之重要條件：（1）熔融點宜低，（2）比重宜小，俾鋁易沈

澱，(3) 具有良好之導電度。

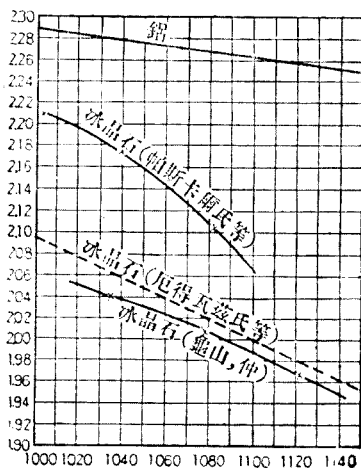
冰晶石之融點，據原著者(龜山，增田英一)之測定，則為  $1014^{\circ}$ 。加氟化鈉於其中，則融點可降至  $685^{\circ}$ 。第62圖係 Pascal 及 Jouniaux 之測定，表示  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ - $\text{CaF}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  三成分系之熔融鹽



第 62 圖

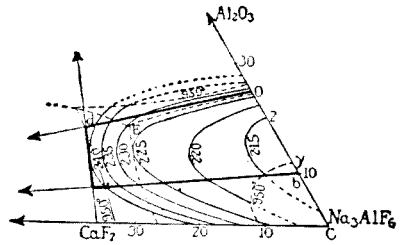
與始凝固時之溫度者也。雖不得謂為精確，然亦可藉此以知其大概。of, og, oh 各線，皆係表示二成分系之共融點，各成爲谷。o 爲三成分系之共融點，集成谷底。o 之液相成分爲  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  59.3%， $\text{CaF}_2$  23%， $\text{Al}_2\text{O}_3$  17.7%，共融點  $868^{\circ}$ 。實用之電解液，組成在 abcd 之範圍內。由其融點觀之，可知此成分之電解溫度在  $900 \sim 1000^{\circ}$  之間。

電解中所生之鋁，宜沈於下部，故電解液必須較鋁爲輕。如右圖，冰晶石之比重，較鋁之比重爲小 (Edwards 等氏之測定)。Edwards 諸氏之測定值 [此係載在 Edwards, Frary, Jeffries 所著之書中(1930)者]，與龜山所測定者，大致相合。唯 Edwards 謂  $1000^{\circ}$  時之比重爲 2.095 則相異。據龜山之實驗，



第 63 圖

則純冰晶石在  $1000^{\circ}$  尙未能融解。又 Pascal 諸氏謂在  $995^{\circ}$  附近，冰晶石之比重有極大值云。要之，熔融冰晶石之比重較鋁爲小，則無可疑。實際之電解液，含有氧化鋁及氟化鈣，Pascal 諸人之測定溫度，係在  $950^{\circ}$  前後，茲將此範圍內之三成分系之等比重線，圖示如次。加氧化鋁於冰晶石時，若其量少，則可減少比重，量多則比重反增。再加以氟化鈣，則比重更大。然猶比鋁爲輕也。



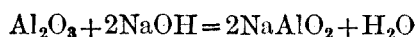
第 64 圖

電解液之導電主體爲  $\text{Na}^+$ ,  $\text{AlF}_6^{=}$  與氧化鋁幾與導電無關。故電解液中之氧化鋁減少其量，導電度反見增加。然氧化鋁過少，則無  $\text{O}^{=}$  在陽極放電， $\text{F}^-$  得以放電，有誘起陽極效應之虞。是以電解液中，宜常含有足量之氧化鋁。據從來之記載，則電解液中之氧化鋁，多至  $10 \sim 20\%$ 。惟在美國，則僅用  $2 \sim 5\%$  云。

**2. 原料之氧化鋁** 欲製良好之鋁，則必須用純氧化鋁爲原料。金銀銅鉛等金屬，俱可用電解法精鍊之，唯鋁則非有特別之情形，不能用電解精鍊法。普通則從始即須製成純品。故所用之氧化鋁，必屬純粹。其所含之  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  等夾雜物，宜在  $0.05\%$  以下。

氧化鋁之製造，普通用 Bayer 氏法，其原料爲赤鐵礬土礦 (bauxite)。鐵礬土礦係含水氧化鋁礦，從前以  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  表示其成分。唯現在則認鐵礬土礦爲  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  與  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  之混合物，而雜有鐵鈦矽諸元素之氧化物及氫氧化物者。

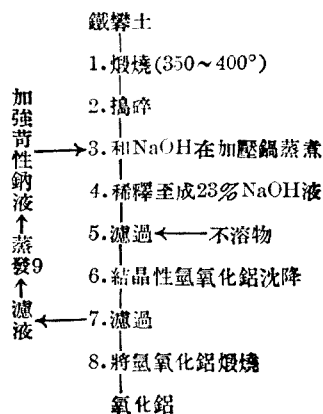
Bayer 氏法之要點係將鐵礬土礦和強苛性鹼液在 150°C. 加熱八小時, 使其中之氧化鋁變為鋁酸鈉而溶解。



而氧化鐵 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 及氧化錒 ( $\text{TiO}_2$ ) 則不溶而成渣滓。溶液之中, 若加以氫氧化鋁之結晶核, 並置於適宜之地點, 則鋁酸鈉起水解作用, 變為溶解度較小之氫氧化鋁, 成結晶而析出。乃收集而煅燒之。

鐵礬土礦中之夾雜物如二氧化矽, 化為難溶性之矽鋁酸鹽  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 氧化鈦則成  $\text{NaHTiO}_3$ , 留於渣滓之中。苛性鈉之消費於是者, 對於製鋁工程, 實無效用。故 Bayer 氏法所用之礬土礦, 不宜多含氧化鈦及氧化矽。而氧化鐵之分量, 則雖多至 20%, 亦無大害。歐洲方面所用之原礦, 限定氧化矽之量須在 5% 以下。在美國則因無此良礦, 其所用之礦石, 約含 7% 之  $\text{SiO}_2$ , 氧化鋁之量約 55~60%。

貝厄 (Bayer) 氏法之工程系統, 約如附表, 其所費之燃料甚巨。第一段之煅燒工程, 間有省略之者。第 3 段之蒸餾, 需要多量之水蒸氣。濃厚之苛性鈉能破爛濾過時所用之布片, 故稀釋之 (第 4 工程)。唯第九之蒸發工程, 又需多量之水蒸氣。第八之煅燒, 亦需燃料。是以 Bayer 氏法不特對於原料所含之氧化



矽, 宜加制限, 且需巨額之燃料, 而其工程複雜, 設備費甚多, 均感不便, 法國產良好之鐵礬土礦, 雖可用 Bayer 法。其他各國, 則咸欲由氧化矽

含量較多之鐵礬土礦或由鐵礬土礦以外之鋁化物如黏土之類，製造純鋁，大加研究。其難點要不外如何而後可以除去鐵矽鈦之氧化物而已。邇來研究發表及專利權，相踵而出，如 Edwards, Frary, Jeffries 諸氏所著之鋁工業書籍，所載氧化鋁之製法及其改良法，為數不下一千。

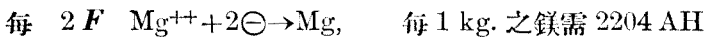
此等製造氧化鋁之新法，可大別為溼式及乾式之兩類。溼式法多先用硫酸處理原礦。其一二種雖已經試驗，但未有實用之者。乾式法皆用電爐，作業系統簡單，乃其特長。已見諸實用者，有 Hall 改良法，Haglund 法，Pedersen 法，其大要見於本書第八篇第三章。此種電爐法，今後當日益發達也。



## 第四章 鎂之製造

在昔鎂祇用為照相用之閃光粉。近年來用為輕合金之原料，其前途甚有希望，鎂之比重僅 1.74，比鋁猶輕（鋁之比重 2.70）。輕合金之以鎂為主成分者甚多。“Electron”及“Dow”，含鎂約 90%，兼含有鋁，銅，鋅，錳等金屬，質輕（比重 1.84 前後）而堅固，用為航空機材料及築造材料，其用途將日廣。唯易為大氣及海水所侵蝕，關於防止此弊之方法，研究甚多。

鎂係將氯化鎂（ $MgCl_2$ ）電解而成。在陰極，



在陽極則發生氯氣。

在此工程之中，有一困難之點：即氯化鎂自水溶液析出之結晶為  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ，若欲熱之以去結晶水，則其一部分起水解作用，生成氧化鎂或鹼性鹽及鹽酸氣。熔融鹽之含有此類物質者，電解時之電流效率不佳。故數年前美國曾完全不用氯化鎂，而仿效製鋁時所用之方法，將氧化鎂溶於混合氟化物中（ $MgF_2 - BaF_2 - NaF$ ），以碳為陽極而行電解，並陸續補充氧化鎂。氯化鎂之吸溼性極大，而氧化鎂則無吸溼性，故易處理。其對於氟化物熔液之溶解度雖僅 0.1% 前後，苟令其常在飽和狀態，則電解時不致起陽極效果。惟至 1930 年間，此法忽又中止。其原因雖不得而知，技術上或有困難也。

德國產巨量之 carnallite（ $MgCl_2 \cdot KCl_2 \cdot 6H_2O$ ）。此係複鹽，加熱時

之水解程度，較單鹽時為小，故將  $MgCl_2 + KCl$  之混合熔融鹽電解以製鎂。惟電解時，熔液中之氯化鎂漸次消耗，而氯化鉀之濃度則漸增。故電解至相當程度，宜更換新電解液。故其電解工程，不得連續不息。

美國之 American Magnesium Corporation 用食鹽以代氯化鉀，而電解  $MgCl_2 + NaCl$  之混合熔融鹽。此混合鹽之脫水，亦較單鹽為易，不致起水解作用。電解槽係鑄鋼鍋，並用作陰極，陽極為石墨棒。一槽之單位 2200 amp，日產鎂 18 kg.，電流效率 76%，電壓由 6 v 昇至 9 v，平均 7.6 v，每 1 kg. 之鎂需 22 kwh 云。用此電解條件，則 24 小時之後，電解液之成分為  $MgCl_2$  10%， $NaCl$  90%，不免引起  $Na^+$  之放電，故宜將舊液流出，而以新液代之。

鎂之融點為  $651^\circ$ ，氯化鎂之融點  $817^\circ$ 。但加氯化鉀或氯化鈉，則融點下降，可在  $700^\circ$  前後 ( $675 \sim 725^\circ$ ) 而行電解。鎂之比重較電解液為小，故浮於電解槽之上面。與鋁之下沈者不同，宜留意之。據 Arndt 氏之測定，則液與鎂之比重如下：

	$650^\circ$	$700^\circ$	$750^\circ$
鎂之比重	1.60	1.54	1.47
熔融 carnallite 之比重	1.68	1.66	1.61

在陽極發生氯氣，惟鎂之表面為熔鹽所被覆，故不致腐蝕。

最近美國之 Dow Chemical Co. 則用連續電解法。其電解液亦為  $MgCl_2$  (30%) +  $NaCl$  (70%)，而時時補充無水氯化鎂及氯化鈉。至其製造無水氯化鎂之方法，係先用熱空氣乾燥  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  為  $MgCl_2$ 。

$2\text{H}_2\text{O}$ ，再在氯化氫氣流中熱之，化爲無水物。其他手續則與上述者相同。此公司係美國唯一之製造廠。

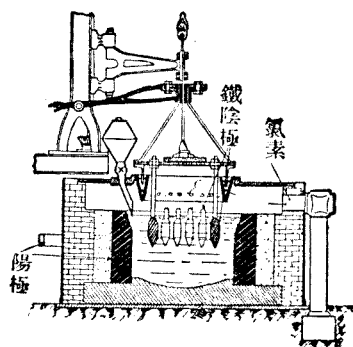
第 65 圖係法國式鎂之電解槽。電解液之成分爲  $\text{MgCl}_2$  67 ~ 47%， $\text{KCl}$  25 ~ 45%， $\text{CaF}_2$  3%，密閉於槽中。其蓋能隨陰極上下移動。陰極爲鐵棒，位於圓周上。

日本之理化學研究所亦研究混合鹽液法，而從事於鎂之製造。

其電解槽係直立圓筒形，數條之

鐵棒陰極，位於圓周之上。中央有石墨之陽極，發生於陽極之氯氣，用氧化鎂之乳濁液吸收之。並藉鈷之接觸作用，分解此時所生之氯酸鎂。故實際上之反應，無異  $\text{MgO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{MgCl}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$  將水溶液蒸發，則得無水之氯化鎂。

鎂之精鍊法係在  $600^\circ$  行減壓蒸餾。90 ~ 95 % 之製品，可化爲 99.99%。



第 65 圖

## 第五章 其他金屬之熔鹽電解製造法

鉀可由氫氧化鉀，鋇、鋇、鈣則可由其氯化物之電解而成。但俱無大用途，只用於研究實驗而已。將氯化鈣或氯化鋇與氯化鉛之混合物電解，則得鹼土金屬與鉛之合金，可用為承軸金屬。鋰可由  $\text{LiCl} + \text{KCl}$  之電解而成，其比重祇 0.534（在  $20^\circ\text{C}$ . ），為最輕之金屬。其用以製合金者，年約數噸。鈹之製造，近來頗引人注意。其製法係將氯化鈹（ $\text{BeCl}_2$ ）電解，或於氟化鈣氟化鈉及氟化鋇之混合物中，加氧化鈹而電解之。在德國年可產數噸。鈹質輕（比重 1.85）而硬，熔點亦高（ $1285^\circ$ ），且不易被大氣所侵蝕，是與鉛鎂等金屬相異者也。鈹之價頗昂，不能單獨用之；普通加其少量於他種金屬，使其具有特殊之性質而已。

鐵與鈾族金屬所成合金，發火點甚低，可用以代火柴。其製法係於  $\text{Ce}$ ,  $\text{La}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Pr}$ ,  $\text{Yt}$  等之混合氯化物中，加以氯化鈉或氯化鈣而電解之。

鋅及鉛可將其氯化物融熔電解而成，但融鹽中宜加氯化鈉，以減金屬霧，電力較廉之地方，曾有用此法以精鍊鋅鉛者，現則已廢。唯製鋅工場，至今猶有用電解法以處理特殊之副產物者。

其他之金屬，用普通方法，難以製造，而藉融鹽電解法，則易製得者，亦屬不少。由水溶液電解之發展觀之，則融鹽電解之利用，亦當益廣也。

## 第六章 金屬之熔鹽電解精鍊法及電鍍法

將金銀銅鉛等金屬之粗鹽類溶液電解，則一方可得純金屬，他方可得貴金屬及其他有用之副產物。然而輕金屬，則因其離子化傾向較大，不能自其鹽類水溶液析出金屬。故其精鍊，不能應用溶液電解法。

然至 1900 年胡普士 (W. Hoopes) 氏發明鋁之熔鹽電解精鍊法，1925 年從事於工業的製造。用其法可得 99.9% 之純鋁。唯因電解費甚巨，故需要尙少。但在電解之應用上，可謂新闢途徑者也。

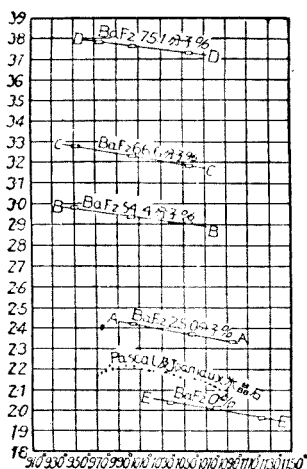
胡普士 (Hoopes) 電解槽係三層式，上層爲純融鋁之陰極層，有石墨棒製之陰極，與之垂直相接。中層爲熔鹽。下層爲熔解之陽極金屬，其主要成分爲 Al-Cu-Si (35%, 55%, 8%)。銅所以增加陽極之比重，而使其下沈。矽係用以降低熔點，而 Al 則爲待精鍊之原料。電解時陽極之鋁溶解， $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{+++} + 3\ominus$ ，至陰極而放電，成爲純鋁。夾雜物之大部分，留存於陽極。

電解液爲氟化物，內含氧化鋁，用以溶解陽極之鋁。液之主要性質，(1) 能在電解溫度 (900°~1000 C.) 熔解，(2) 有良導電度，(3) 比重不大不小，恰能使鋁上浮，而使陽極沈底。據特許之報告，則液之組成如次：

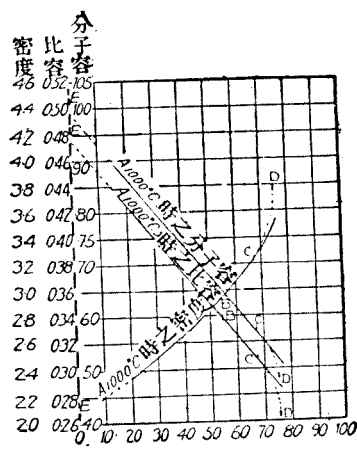
$\text{AlF}_3$  30~38%,  $\text{NaF}$  25~30%,  $\text{Ba F}_2$  30~38%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  7%

據龜山，山崎，增田諸人之研究，則具有上列組成電解液，確能在其電解溫度完全熔解。唯關於比重之一項，則用  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + \text{BaF}_2$  亦無

不可。第 63 圖係表示二成分系之比重與溫度間之關係，而第 67 圖則表示比重，比容，分子容者也。



第 66 圖



第 67 圖

實際上之電解單位為 20,000 amp, 液電壓 5~7 v, 每 1 kg. 之鋁約需 15~21 kwh 云。

關於用  $\text{NaCl} + \text{AlCl}_3$  為電解液以行鍊鋁之方法, 1931 年曾有所發表。

龜山諸人曾加溴化鉀 (其量約 16~18%) 於溴化鋁 ( $\text{AlBr}_3$ , 其熔點約  $90^\circ$ ) 融解之為電解液, 在  $110 \sim 130^\circ\text{C}$ . 行電解。陽極之粗鋁溶解, 夾雜物留為陽極渣滓, 在陰極則生純鋁。即在此低溫, 亦可達精鍊之目的也。而各種金屬表面上之鍍鋁 (1928 年發表), 亦可用此電解液, 輕金屬之電鍍, 當以此為嚆矢。陰極之材料為銅, 錫, 鉛, 鐵, 鋅, 黃銅, 鋁

等金屬，鎂亦可用。

1928 年美國之 Keyes 諸人曾證明將溴化鋁溶解於溴化四乙銨 ( $N(C_2H_5)_4Br$ ) 所成之溶液，可用以鍍鋁。唯其成績，則未有所聞焉。

據 1929 年德國 Siemens Konzern 所發表之研究，則由融鹽之高溫電解，可鍍鋁於銅、鐵、鎳、鋁、duralumin 等金屬之上云。

## 第八篇 電熱化學製品

### 第一章 電爐

#### 第一節 電爐之特長與其所得達到之高溫

1. 電爐之特長 電爐之加熱方法，比諸燃燒，具有種種優秀之點，在現代之化學工業及冶金工業上應用甚廣。綜其特長，約有兩端：

(1) 能達高溫度，

(2) 作業容易。溫度之調節，不純物混入之防止，氧化及還元，均屬自由。

夫高溫度並非必需電爐而後可以達到也。然電爐作業之便利，則決非普通加熱法之可比。如金屬之熔融，近來多改用電爐，亦以其便於作業也。在化學製造工業，亦有以電爐之便利而用之者（如二硫化碳之製造）。然化學工業之用電爐，大都因燃燒所難到達之高溫，用電爐則易達到。如碳化鈣，碳化矽，人造剛玉，人造石墨及石英玻璃等，皆利用電爐之高溫而成者也。

2. 燃燒爐能達到之最高溫度 用空氣燃燒煤炭或工業氣體時，工業上能達到之高溫約  $1400^{\circ}\text{C}$ ， $1800^{\circ}\text{C}$ 。則殊難達到。若用氧氣以代空氣，則煤氣約可達  $1800^{\circ}$ ，氫氣能達  $2100^{\circ}$ ，乙炔能達  $2400^{\circ}$ 。唯此類加熱方法，祇可適用於極小的規模，而不適於大規模者也。



燃燒之際，其達到之溫度所以有一定之限度者，(1) 蓋一至高溫，則熱之因輻射傳導而損失者頗多，(2) 燃燒形成物 ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) 吸收燃燒熱而昇其溫度，(3) 在高溫度二氧化碳及水蒸氣起熱解離之現象，吸取相當之燃燒熱。(4) 被熱之物質，係裝在容器，只可自外部加熱，其溫度之上升，自有極限也。

**3. 電爐之溫度極限** 利用電熱，則不問物質之多寡，加熱均甚自由。驟觀之則溫度之上升，似不致有若何之制限。然實際上則一到高溫，熱之因輻射傳導而散失者亦多。或則被熱物體及抵抗體，起劇烈之蒸發，吸收熱量。故溫度之上升，亦有一定之限度。然電爐溫度之上升極限，高於燃燒爐者甚多。碳極電弧之溫度 ( $3500^\circ$ )，為工業上之最高溫度。在實驗室，若加以裝置，使碳不至蒸發，則可達絕對溫度之  $5900 \sim 6096^\circ$  云 (Otto Lummer, 1913)，此實高出太陽之溫度也。冷度以  $-273^\circ\text{C}$ . 為極限，唯熱度則太陽之溫度，猶不得謂為高。恆星之溫度有高至數萬度者。

## 第二節 電爐之構造

**1. 爐材** 電爐之中央為電熱之重要部分，其周圍裹以原料，原料之外層，即成爐壁。故溫度雖高，熱之損失亦較少，且無用耐火劑之必要。電爐溫度最高之部分，非用原料自身則用碳。在實驗室內，曾有人將碳熔解。但在普通工業所用之條件下，則碳可謂不能熔解。苟其周圍之氣體，不具氧化力，則碳甚為安定。故碳常用於高溫之爐床及爐壁，且常用為電極。電熱化學上鮮有用原料或碳以外之耐火劑包裹溫度最高之部

分。如遇必須包裹時，則用碳化矽，熔製之結晶氧化鋁，鉻鐵礦及氧化鋯之類。耐火劑之用於電爐者，除能耐高熱外，更宜考慮其導電度。用於爐壁之耐火劑，在高溫時決不可傳導電。否則電流周流爐壁，甚多不利。

**2. 電極熱之損失** 供給一定量之電力於電爐時，熱之損失愈少，則爐能達到之溫度愈高，熱之利用率愈大，自不待言。熱之損失原因，約有二種。一則自爐之內部，流出氣體或固體。二則熱之一部分，自爐之內部射出，通過爐壁而達於壁之外層，再因輻射及對流之作用，放散於爐之周圍。今假定爐內之溫度為  $\theta_1$ ，爐壁外之溫度為  $\theta_2$ ，爐壁材料之熱傳導係數為  $K$ ，則單位時間內通過爐壁而損失之熱量如次：

$$K(\theta_1 - \theta_2) \times \text{爐形係數}$$

若爐之形狀極簡單，壁之傳熱面積為  $S$ ，壁厚為  $l$ ，則爐形係數為  $\frac{S}{l}$ 。若爐為球形，其內徑為  $d$ ，外徑為  $D$ ，則壁之厚為  $D-d$ ，爐形係數為  $\pi Dd(D-d)$ 。由此式觀之，則  $d/D$  愈小，電力愈集中，利用率益大。但普通之爐形，頗為複雜，爐壁材料亦為數種物質之混合物，爐內之材料，以能耐高溫者之物質為主體，而爐之外部，則以熱之不良導體製之。

普通之爐材中，導電與傳熱之兩點，俱以碳為最良。其次為碳化矽，又其次為鉻磚，鎂磚，假燒黏土等。

**3. 因電極而損失之電力** 電爐之電極多用碳。電極之一端，在高熱之爐內，他端則在常溫之爐外，故熱之一部，不免通過電極而致損失。欲減少此損失，則電極宜細而長。然電極之細而長者，抵抗較多，因而增加

無益之發熱量。故就電阻言之，則電極又宜大而短。欲使電力之因電極之熱傳導及電阻而生之損失總和，減至最少限度，則宜使電極之長  $l$  與其斷面積  $a$  之間，有適當之比例。照簡單之理論（雖不得謂為精密），則最適當之比例  $(l/a)_{opt}$  如次：

$$\left(\frac{l}{a}\right)_{opt} = \text{恆數} \times \sqrt{\sigma \kappa} \cdot \frac{\sqrt{\theta_1 - \theta_2}}{I}$$

即電極之熱比傳導度  $\sigma$  及比導電度  $\kappa$  愈大，內外溫度之差愈甚，通於電極之電流  $I$  愈小，則最適當之比愈大。即電極愈成細長。

**4. 電極** 除誘導電爐不具電極外，普通之電爐，皆有電極。裝電極於電爐及通電流於電極之際，均宜加以特別之注意。

現今通用之電極，皆為碳電極，而尤以用無定形碳者為多。石墨之導電度大，不易燃燒，可謂良好之電極材料。唯其價昂，只可用於電極之消耗較少之電爐而已。

碳電極易為空氣，二氧化碳及其他反應物質所侵蝕，故宜時時更換之，近年 Söderberg 氏發明自己燒成連續電極，應用於大電爐。其詳細當於第八篇第二章第二節述之。

碳電極斷面上之電流密度，若失於過大，則電極變紅熱而燃燒，殊為不利。無定形碳電極，以  $1 \sim 6$  amp/cm<sup>2</sup> 為普通，石墨電極則以其導電度較良，電流密度可大至  $15$  amp/cm<sup>2</sup>。電流密度之大小，自宜視電極質料均勻程度之如何而定之。

**5. 電流與電力** 工業電爐所用之電流，皆為交流。其所以用交流者，以易於變壓，且不至起電解作用故也。鹽類之熔解者，能傳導電，

其他多數之固體，在高溫亦變為電解的導電體。若用直流為熱源，則被熱體及爐材，俱有電解之虞。

$I$  amp 之直流低落  $E$  v 之電壓時，其工率為  $I \times E$  (瓦特)。而交流則電壓與電流之間，位相有  $\varphi$  之差，故其工率為  $IE \cos \varphi$ 。此  $\cos \varphi$  稱為力率。力率之值，不宜過小，過小則欲供給一定量之電力時，須用較大之導體以通較大之電流，及有其他種種之不便。力率之值，隨爐之構造而異。苟爐體內外之鐵及導體，配置得宜，可使其值增加。工業用電爐之  $\cos \varphi$ ，多在  $0.6 \sim 0.8$  前後。

### 第三節 電爐之種類

電爐之種類，便宜上可大別為三種。1. 電阻爐，2. 電弧爐，3. 誘導爐。

**1. 電阻爐** 電阻爐利用電流通過於固體或液體等電阻質時所發之熱力。其溫度可達  $2500^\circ$ 。電阻爐，又可為以下各類：

A. 以被熱物體自身為電阻質者

例：製造人造石墨所用之爐（參照第 79 圖）

製鋁爐，其他熔鹽電解爐（此係用直流）

B. 用特別之電阻質者

例：碳化矽爐（參照第 78 圖），石英玻璃爐。

**2. 電弧爐** 電弧爐能達極高之溫度，其種類頗多。

A. 祇用電弧之輻射熱者

例：Stassano（參照第 68 圖之 A）及 Rennerfelt 等之製鋼爐

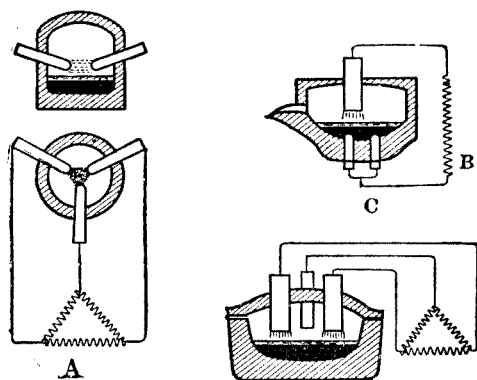
### B. 利用電弧之輻射熱及熔體之電阻熱者

例：Girod 製鋼爐，其底有一電極（參照第 68 圖 B）

Heroult 製鋼爐，其底無電極。電弧成直列，其中間有熔體。有單相（電極兩條），三相（電極 3 條），三相兩組（電極六條）等之各種。

上述各種電弧爐，

不論其底之有無電極，俱用於電化學工業。但應用最多者，厥為電弧電阻爐。此爐之電極，裝於含有焦煤之固體原料中，其下為熔融之反應物質。電弧與電阻，同時可以利用。最近製造

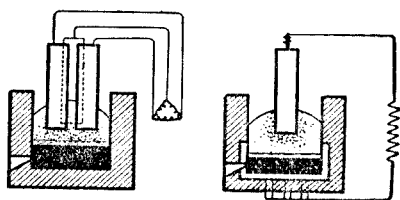


第 68 圖 A. B. C.

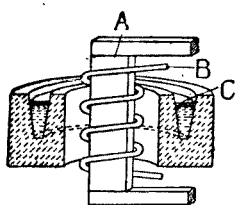
碳化鈣，鐵合金，磷及碳化矽之電爐，均屬此式。

以上各電爐之用三相者，普通將三電極連絡成 $\Delta$ 。又或置電極於爐底，成為星形連結之中心線亦可。

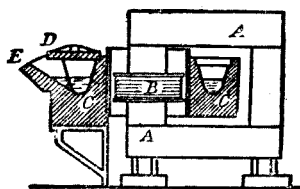
**3. 誘導爐** 誘導爐有兩種。其一為低周波誘導爐。熔融金屬，成為輪狀，其作用恰如變壓器之二次旁電路。第 69 圖為 Kjellin 製鋼爐（最



第 68 圖 D



第 69 圖



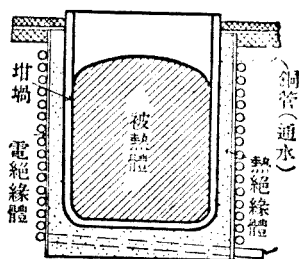
第 70 圖

初之誘導爐)之大要。一次線圈 *B* 有鐵心 *A*，通以電壓較高之小交流，則環狀溝 *C* 中之鐵，成爲二次線圈，小電壓之大電流流於其間，於是發熱。誘導爐不具電極。被熱物質不與他物相接觸。

Röchling-Rodenhauser, Schneider-Creusot, Ajax-Wyatt 諸人，對於低頻率誘導爐，曾加以種種之改良。此皆只用於製鋼及金屬熔爐，化學工業上不用之。

其二爲高頻率電爐，近年來已用之，成績頗好。若交流之頻率數大，則雖無鐵心及二次旁電路，內部之導體，亦速被高熱。應用此理，可製造坩堝形之無鐵心誘導電爐。被熱體若係導電體，固無問題。若係非導電體，則用導體以製坩堝。爐容量之大者，用周波數數千之電流，容量小者，則用數萬之頻率數。

第 71 圖爲 Ajax-Northrup 爐。其一次線圈爲銅管，內通冷水。管之內面係電的絕緣，且用熱



第 71 圖

的不導體保護之。

高頻率誘導爐近來多用以熔金屬，在化學工業上，則除石英玻璃之製造外，鮮有用之者。然因甚便利，其用途當日益擴大也。

## 第二章 碳化物及碳

### 第一節 金屬碳化物之種類

金屬碳化物之種類頗多，然可大別之為兩類：

第一類為化學的活性質，其最普通者為碳化鈣。在氮氣中熱之則與氮化合；生氮氰化鈣( $\text{CaCN}_2 + \text{C}$ )。與水化合，則成乙炔( $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{C}_2\text{H}_2$ )，乃吾人之所熟知者也。碳化物之易起反應者，更可由其構造之不同，分為數種。其與水化合而成之碳化氫各異。如鹼土金屬之碳化物生乙炔，碳化鋁( $\text{Al}_4\text{C}_3$ )及碳化鈹( $\text{BeC}$ )生甲烷，碳化錳( $\text{Mn}_3\text{C}$ )生甲烷與氫氣。稀土族元素及鈾等之碳化物，則生氣狀、液狀及固狀碳化氫之混合物，最為複雜。

屬於第二類者，則化學性質，極為安定。其熔點甚高，用為耐火劑。其質硬，用為研磨材料。現在工業的產額最多者，有碳化矽( $\text{SiC}$ ，俗稱金剛砂，carborundum)。新出之Widia(意謂質如金剛石)，質極堅硬，用為工具之材料，由WC 95%，Co 5%而成。

矽、鉻、硼等元素之碳化物及下列各種碳化物，亦屬於第二類：

碳化物	熔點(絕對溫度)	摩爾硬度
TiC	$3410^\circ \pm 50^\circ$	$>8(>9)$
ZrC	$3805^\circ \pm 125^\circ$	8~9
HfC	$4160^\circ \pm 150^\circ$	—

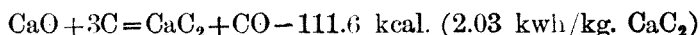


NbC	3770°±125°	>9
TaC	4150°±140°	>9
Mo <sub>2</sub> C	2960°±50°	7~9
MoC	2965°±50°	7~8
W <sub>2</sub> C	3130°±50°	9~10
WC	3140°±50°	>9
VO	—	9~10

## 第二節 碳化鈣

碳化鈣之主要用途，現在約有兩種。一為氮氰化鈣之原料，他為乙炔之發生劑。乙炔在昔只用為燈光，至今雖不無用之者，然其主要用途，則為切斷或熔接鋼鐵所用之氧氣乙炔焰，及合成乙醛，合成醋酸之原料。碳化鈣又為強力之還元劑，唯未有利用之者。

碳化鈣之工業的製造法，係將石灰裝於高溫之電爐還元熔融而成：



1. 原料 碳化鈣以石灰及碳為原料。原料之純度宜高，並宜具有適當之物理的性質（大小，硬度，不可過於鬆疎，導電度）。粉狀之原料，雖便於混合，但裝入爐內，則易成微塵而飛散。爐之大者，則粒可粗大如拳。

原料中之有害夾雜物有三：其一為砷、磷、硫之化合物，其量雖少亦不宜。碳化鈣爐有極強之還元力，雖石灰亦被其還元。此三元素之化合物，在爐內變為砷化物，磷化物，硫化物，遇水則發生砷化氫，磷化氫，二磷化四氫(P<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)及硫化氫。此類物質，不特有與放出惡臭，磷化氫且

能自起燃燒，其與乙炔燃燒而成之五氧化磷及二氧化硫，能損壞焰口，致令器物生銹，窒礙甚多。

第二種之有害夾雜物為氧化鋁與氧化鎂。原料之含此類物質者，熔解時成黏稠狀，碳化鈣之流出，因之困難。唯氧化鎂則往往還元為鎂而蒸發，在爐上燃燒，再成氧化鎂之微粉而飛散者亦不少。

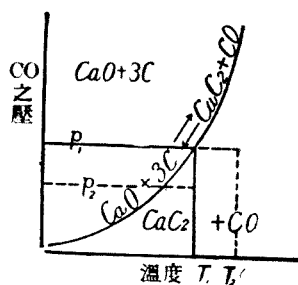
第三種夾雜物為二氧化矽及三氧化二鐵。其量雖稍多，亦不起特殊之障礙。唯空費電力，且製品之品位，為之低減而已。此類氧化物，在爐內還元為矽及鐵，形成矽、鐵之熔質而沈於爐底，可除去之（但若原料中之二氧化矽多而二氧化鐵少，則矽頗難除淨）。爐底之矽鐵質，堆積已多，則爐床漸高，故宜時時流出之。

關於原料之石灰，則較無問題。其  $\text{CaO}$  宜在 95.0% 以上， $\text{MgO}$  宜在 1.5% 以下。碳之原料，則因工場之情形而異。木炭質太鬆疎，可謂缺點。但其質地純淨，易於反應，電阻亦大，作業較為容易。不過用於大工場，則其價未免過高耳。山間之小工場，則多用之。大工場多用焦煤或無煙煤。兩者均含多量之灰分。其灰分中之夾雜物，本有不良之性質，唯他無適合之碳質原料，故普通擇其灰分較少（8~10% 以下）者而用之。

**2. 反應之平衡** 茲就  $\text{CaO} + 3\text{C} = \text{CaC}_2 + \text{CO}$  之反應，加以簡單之考察而論之。若  $\text{CaO}$ ， $\text{C}$ ， $\text{CaC}_2$  各為獨立之一相，則此反應系為一變系，在各溫度， $\text{CO}$  有一定之平衡壓（如對於溫度  $T_1$ ，則  $\text{CO}$  之平衡壓為  $p_1$ ）。今若在溫度  $T_1$ ，使  $\text{CO}$  之壓力恆為  $p_2$  而不變（唯  $p_2$  較平衡壓為小），又或在一定之壓  $p_1$ ，將溫度昇至較平衡溫度  $T_1$  為高之溫度  $T_2$ ，則形成  $\text{CaC}_2$ 。故平衡壓之測定，甚為重要。唯因實驗困難，

各研究者之結果，不能一致。

將石灰與碳之混合物漸熱時，碳化鈣開始形成時之溫度，係與 CO 之小平衡壓相當之溫度，其值隨研究者而不同：Hansen 定為(1450°)，Lampen(1700°)，Tiede及Birnbräuer(1540°)，Arndt(1600°)，Thompson(1475°，CO 0.82 mm.Hg)，Greef (1448，CO 11 mm.Hg)，Rothmund (1620°，CO  $\frac{1}{2}$  atm.)。



第 72 圖

欲電爐中形成多量之碳化鈣，則 CO 之平衡壓，必須在 1 atm. 左右。今若以反應熱之值為 111.6 (吸熱，唯  $\text{CaC}_2$  之生成熱不明，故此反應熱亦不確實)，由納恩斯特 (Nernst) 定理計算之，則 CO 之平衡壓達 1 atm. 時之溫度，約在 2300°C. 前後。

但實際上則  $\text{CaC}_2$  與  $\text{CaO}$  未必各為獨立之相。兩者或係互相熔合而成一相。故此反應系不能謂為嚴密的一變系。

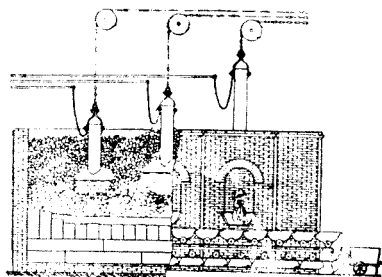
**3. 電爐** 往昔之電爐，多屬 block type，其作業非連續不輟。碳化鈣已充滿爐中，則停止作業，待碳化鈣冷卻固化，乃拆去爐壁，將融塊破碎。此種電爐，由勞力，原料及熱效果各點觀之，均極不經濟，日見廢棄，改用流出式 (tapping type) 矣。

所謂流出式電爐，係將蓄積於爐中之碳化鈣，陸續自爐流出，盛於鑄鐵容器中，使冷卻固化者也。固化後擊碎成大小適當之塊狀。碳化鈣之熔點頗高，其熔解者，稍冷即大增其黏度，故初用此法時，碳化鈣之流出，殊多困難。然其後改良作業之方法，並選擇原料之質地，困難已減。

近年來大規模之爐，則另裝小電極，專備流出時之用，利用電熱，使之流出。

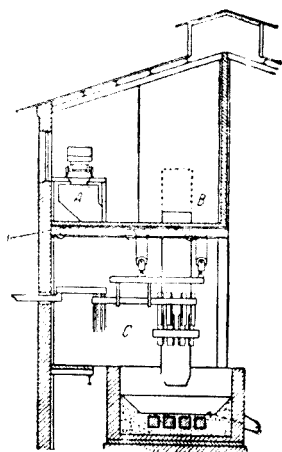
用流出法，則爐之構造與工作，俱化為簡單。大爐亦可用。用大爐則在熱，原料及勞力等各點，均極便利，故大爐之應用日廣。近年來爐之最小者約 500 kw，普通約數千 kw，大者則超過 10,000 kw。現今世界最大爐為 30,000 kw。

爐之水平斷面，多屬長方形，圓形者亦有之。爐之最外部，多用鐵板包圍。其內為耐火劑，又其內鑲以碳層。電極自上垂下。小爐係單相，普通爐則三相，備有電極三條，多係連成△形。



第 73 圖 碳化鈣爐

電壓約 110~150 v。大爐則因須通數萬或十數萬安培之電流，故須裝大電極。有時將數條之電極，集成一束。爐之特別大者，則裝三相兩組共六條之電極於爐中。自爐之上部裝入原料。已熔之碳化鈣，則自下部之側邊流出。用大爐時，原料之裝入與電極之上下，務宜利用機械，且能自動工作為便。



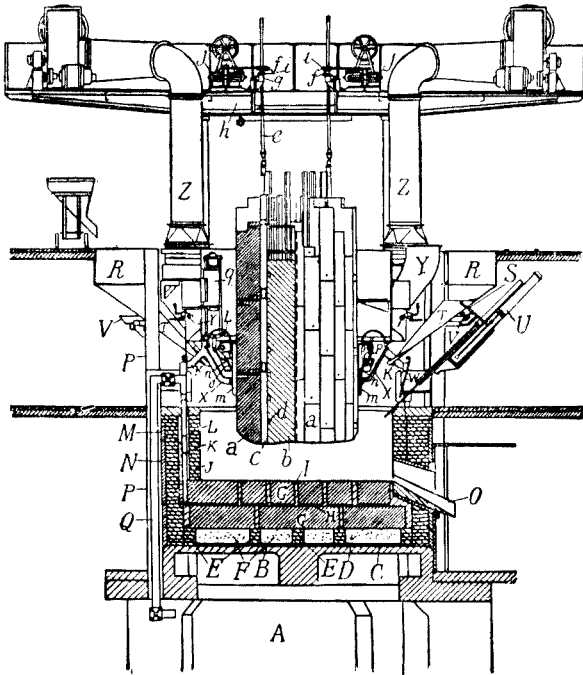
第 74 圖

近年來 Söderberg 之自己燒成連續電極，已供實用，成績甚佳（參照第 74

圖)。

又如赫爾分斯坦 (Helfenstein) 氏電爐，將碳化鈣爐之上部閉鎖，藉以收集自爐內出來之氧化碳。但因有種種之困難，成績不佳。現在則有半閉鎖式之爐，將爐內之氣體，用特種之煙道導引之，而利用以煨燒石灰者。

法國 Montricher 之 Miguet，發明密貴 (Miguet) 爐。歐洲大陸諸國近年所用之大爐，多屬此式。此爐之構造，與普通爐不同。其形圓。雖



第 75 圖 密 貴 爐

屬大電爐，但係單相。爐底  $G$  爲一電極。上部之電極甚大。15000 kw 爐之電極，直徑竟大至 4.25 m.。但此電極之內部，並非充實。大電流祇通過其周邊，即圓周之周邊，方爲真正之電極 ( $a$ )。中央部 ( $b$ ) 則充填與所裝原料相似之物質 (如石灰粉 45%，焦煤粉 30%，煤焦油 25%)。周邊係由多數之電極節片而成。各節片如圖所示，上下可以接續。其構造雖非若 Söderberg 電極之能自己燒成，但亦係連續電極也。電極由鐵框  $c, d$  相連接。此爐之特色，(1) 半周鎖式，(2) 周邊有多數之裝入口  $RT$ ，原料得自動的裝入，(3) 爐內之氣體，可用排送機由  $YZ$  排除之，(4) 將火格子裝高，置變壓器於其下，以便其室之通風，則可使變壓器與爐底同時冷卻，(5) 變壓器與爐之距離不大，故可節省導體。苟導體之配置得宜，則力率 ( $\cos \varphi$ ) 能增至 0.95。

**4. 作業之成績** 電爐內之生成物，係碳化鈣與石灰熔合而成，其含  $\text{CaO}$  約 30%， $\text{CaC}_2$  約 70% 者，熔點最低，易以製造，但品質則不良，歐洲之普通商品，約含 80~85% 之  $\text{CaC}_2$ ，但日本貨則較低。品位之高低，通常用碳化鈣與水化合時所生之乙炔之容積表示之。

1 kg. 之純碳化鈣能生 349.7 l. 之乙炔 (在  $0^\circ$ , 760 mm., 不含溼氣)。

1 kg. 之純碳化鈣能生 375.6 l. 之乙炔 (在  $15^\circ$ , 760 mm., 含飽和水蒸氣)。

作業之成績，隨爐之種類，工作方法及製品之品位而異。大致則製成品位 80~85% 之製品 1000 kg.，須備下列條件：

石灰 900~950 kg., 焦煤 620~650 kg.,

電極 20~30 kg., 電力 3000~3500 kw

加於爐內之石灰，約有 6~15% 成粉而飛散。而由碳化鈣之解離所成之鈣汽，在爐外與空氣相接，化成氧化鈣，亦混於飛散之石灰粉中。故碳化鈣之工場，必有石灰之白煙，飛散空際。至用為原料之碳質，則成為碳化鈣者，約當所用碳之半。成為一氧化碳者約有四分之一。其餘之四分之一，則與電極之碳質，或由燃燒而消失，或消耗於  $\text{SiO}_2$  與  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  之還元。

電力之消費，在昔則每 1 kw 日 (= 24 kw 時) 約可得商品碳化鈣 (80%  $\text{CaC}_2$ ) 6 kg.。在近年則普通為 7 kg.，成績之佳者，可得 8 kg.。由反應熱計算之，應可得 14.8 kg. (含 86% 之  $\text{CaC}_2$  者)。故真效率約 50%。

### 第三節 石灰氮 (氨基化鈣)

將碳化鈣之粉熱至  $1000^\circ\text{C}$ ，而通以氮，則起下之反應：



此反應之生成物，係氰化氨 (cyanamide,  $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CN}$ ) 之鈣鹽 ( $\text{CaCN}_2$ ) 與遊離碳之混合物，普通稱為石灰氮，1896 年 Adolf Frank 及 Caro 等所發見者也。其後 A. Frank 之子 Albert R. Frank 試用之為肥料，曾得極好之結果。爾來世界各國，利用此法以固定空中之氮，成為大規模之工業。近年來合成氨工業，甚為發達。石灰氮工業，雖已無昔日之盛況，然尚不失其為大工業也。

1. 石灰氮之形成反應 反應時形成之碳為石墨質。可將碳自石灰氮分離之後，測其比重，燃燒熱，石墨酸反應，X-線圖及導電度等而知之。照反應式，則  $\text{CaCN}_2$  中之碳與氮之比，應為 C/N<sub>2</sub> (以重量計之，則

C 爲 42.8% )，但徵諸中外之實例，則碳量均比此計算量爲多 (龜山, 1921 年)。此過剩之碳，當由碳化鈣及石灰氮之分解而來也。

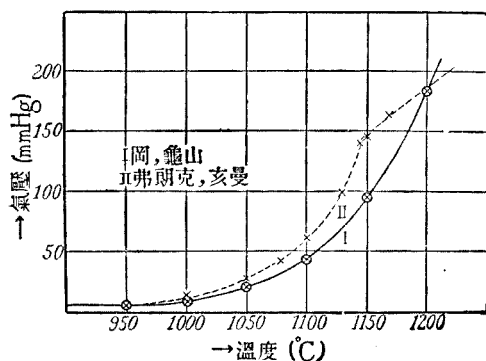
石灰氮之形成反應，可用種種之觸媒促進之。如加適量之氯化鈣或氟化鈣，則在  $800 \sim 900^\circ$ ，碳化鈣已能迅速吸氮氣。加氯化鈉、氯化鋰、碳酸鉀碳酸鈉之類，亦有效應。至此類物質之所以有促進反應之作用，當由於其能提低熔點。據 Moissan 氏之研究，純粹之碳化鈣，在  $1200^\circ$  以下，不能吸收氮氣云。工業用之碳化鈣，因混有石灰等物質，藉其接觸作用，故能在  $1000^\circ$  附近，吸收氮氣。

在石灰氮之形成反應系內，碳當成爲獨立之一相。苟  $\text{CaC}_2$  與  $\text{CaCN}_2$ ，亦皆爲獨立相，則此系乃一變系 (參照第八篇第二章第二節碳化鈣之項)，在各溫度，氮應有一定之平衡壓。未達到平衡壓以前， $\text{CaC}_2$  能吸收氮氣。又若在某一定之氮氣壓之下，將石灰氮熱至平衡溫度以上，則應起  $\text{CaCN}_2 + \text{C} \rightarrow \text{CaC}_2 + \text{N}_2$  之逆反應。但實際上  $\text{CaC}_2$  與  $\text{CaCN}_2$ ，似係構成溶相，故或不

能適用此簡單之理論。

據著者與岡宗次郎氏之研究 (1929 年)，則如圖所示，在  $950 \sim 1200^\circ$  之實用範圍內，此反應系係一變系。平衡壓  $p_{\text{N}_2}$  (單位 atm.) 適合於下

式：



第 76 圖



$$\log p_{N_2} = -\frac{54600}{RT} + 10.385$$

在此溫度範圍內，石灰氮之生成熱為 54,600 cal. (發熱)。然在常溫由測熱法所測得之生成熱為 72,700 cal.。兩者之間，竟有 18,100 cal. 之差。此種大差，當非僅由於溫度之差也。自常溫至 1000° 前後，或另有其他吸熱反應，存乎其間。

在實際上，則達到 1200° 之高溫時，石灰氮復變為碳化鈣。至 1250° 以上，則石灰氮之昇華頗劇 (龜山, 1923 年)。

關於石灰氮之生成熱及平衡，除著者之研究外，尚有 Franck Le Blanc, Thompson 等氏之研究。

**2. 氮化合爐** 碳化鈣與氮化合之前，宜先粉碎之。粉碎工程，係用管磨 (tube mill)，不絕通以乾燥之氮。碳化鈣具有強還元性，其粉與空氣密混時，易起微塵爆炸 (dust explosion) 之現象。而與溼空氣相作用時，發生不純之乙炔，危險尤甚，宜注意之。

使碳化鈣與氮化合所用之爐，約有數種。Frank-Caro 爐係用煨燒黏土 (shamotte) 製成之圓筒 (A) (第 77 圖)，其外圍裹以鐵板，其內面鑲以厚紙，筒中充填粉狀碳化鈣 (B)。筒之上部有蓋。筒之中央有厚紙製之細長圓筒，內藏碳棒 (d)，通電流而熱之。同時自 Cc 通氮氣，則碳棒之附近，首先達於反應溫度，而吸收氮氣。其周圍受反應熱及電熱，旋亦達於反應之溫度。故反應進行至某一程度，則雖斷絕電流，反應亦能擴進於周圍。爐之能裝八噸原料者，電熱祇需一小時，反應便能自動進行。經過 24~30 小時，反應乃畢。冷後粉碎爐內之物質。

日本之石灰氮爐，為直立圓筒，頭部成圓錐形。自上裝入粉狀碳化

鈣，堆積於爐內，自其上層起反應。反應之際，有通電流於碳棒以補充熱力者。又有不加熱，祇利用反應熱者。製品由圓筒底取出之。此爐之作業，連續不絕，故與 Frank-Caro 式不同。雖屬便利，但亦有種種之缺點。

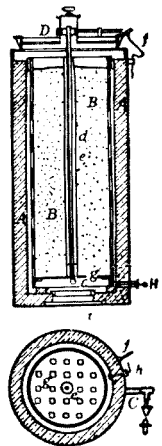
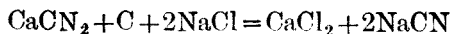
據著者之計算，若圓筒之直徑頗大，則祇用反應熱，亦可充分保持反應溫度。

德法兩國則用坑式窯。茲舉其一種述之。粉狀原料裝入罐中，載於車上，自鐵製坑道之一端，推進坑內。自他端送入氮氣。用煤氣熱坑道。碳化鈣隨車之推進，漸次吸收氮氣。繼在坑道前方之氮氣內冷卻，出於爐外。不用煤氣而用電熱者亦有之。

在瑞典有所謂 Carlson 爐，其構造有如硫化鐵礦之機械焙燒爐。圓筒形之爐內，分為上下數階段。原料自上階落至下階，氮則自下上昇。爐之上部，用電弧補給熱力。

**3. 石灰氮之用途** 照上述諸法製成之石灰氮，係黑色塊狀，可磨成微粉。其含氮量約 21~22% (以  $\text{CaCN}_2 + \text{C}$  計之，則為 30.4% N)。其用途以肥料為最大宗。用高壓水蒸氣分解之 ( $\text{CaCN}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCO}_3 + 2\text{NH}_3$ ) 則得氨。用硫酸吸收之，則得硫酸銨。蒸氣分解後之餘渣，色深黑，可為水泥原料。將餘渣和石油振盪，則可使黑鉛分離 (石川清)。

石灰氮與鹼金屬鹽高熱，則成氰化物：

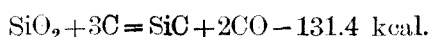
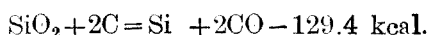


第 77 圖

此式右邊之物質，互相熔合。據著者之研究，此反應係吸熱反應，溫度愈高，則愈向右邊進行。故 American Cyanamide Co. 用電弧爐熱至高溫，速將熔質冷卻。其成績甚佳。此熔合物可為提取金銀時所用之氰化鈉之代用品，又用為製造氰氫酸之原料。

#### 第四節 碳化矽

矽酸和碳熱至高溫，則起下之還元反應：



加水於矽與苛性鹼之混合物，則發生氫氣。昔日曾製矽以為戰場中之氫氣發生劑，但現在則用以製含矽合金或除氧劑。矽之用以製造含有 1~3% Fe 之矽鐵或鐵量較多之矽鐵者，其量頗多。

碳化矽為無定形 (Schützenberger, 1892) 或為成長不完全之結晶狀態 (Despretz, 1849 年; Cowles 兄弟, 1885 年)。首先工業的製造之者為 Acheson (1891 年)。Acheson 氏原欲融碳，曾將黏土與碳置於電爐而熱之，製得碳化矽。彼以為此係碳與鋼玉 (corundum) 化合而成者，而名之為 “carborundum”。其後知此係碳化矽 (SiC) 之結晶，乃用二氧化矽與碳為原料而製之。碳化矽之商品名稱，因公司而異。如 carborundum, crystolon 等，其質均同。

碳化矽結晶之形成 上述之反應，簡單言之，則為一變系。然其平衡壓之值，則尚未確定。據二三研究家之意見，俱謂碳化矽存立之溫度範圍不大。例如 Gillet (1911 年), Saunders (1912 年) 謂碳化矽形

成於 1820~1840° 之間，至 2220~2240° 則分解為矽之蒸氣及石墨。但據近年之研究 (Ruff 及 Konshak, 1926 年)，則反應之狀況，似係隨矽及碳化矽之汽壓而變。其所測得之張力如下。由碳化矽所生之蒸氣，一部分則分解，其中含 SiC 與 Si:

溫度	矽之汽壓 mm.Hg	由碳化矽而生之蒸氣		
		汽壓 mm.Hg		蒸氣之組成 SiC% Si%
1900°	10.5	2400°	27	2225° 65 35
				2360° 67.7 32.3
2150°	200	2640°	343	2500° 70.1 29.9
				2670° 72.4 27.6

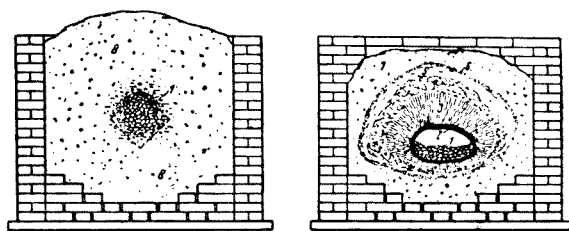
在電爐內因二氧化矽之還元而成之矽，氣化後與碳起劇烈之化合物作用 (Si 蒸氣 + C 固體 = SiC 結晶 + 10.6 kcal.)，產生碳化矽。在碳化矽具有相當汽壓之溫度範圍內，則其結晶之成長迅速。然若汽壓過大，則結晶反易蒸發而分解。鐵、鋁、錳等金屬之化合物，能促進碳化矽之分解，故不宜任其混入。

**原料** 純粹之矽 (SiO<sub>2</sub> 99~99.5%)，可用為二氧化矽之原料。碳之原料，則以石油焦煤為最宜。良好之煤，焦煤或無煙煤亦可。要不外選擇夾雜物尤其是氧化鋁、氧化鐵較少者而已。但煤中之雜有二氧化矽者則無礙。碳之絕對不含鐵鋁者，甚為難得。故普通加以少許之食鹽，使鐵鋁等化為氯化鐵氯化鋁而揮發。原料之中，更加以鋸屑。蓋鋸屑在爐中碳化後，留存孔道，反應生成之氣體，容易逸出故也。

製造每一噸之結晶碳化矽，約需下列之原料：

砂	1900 kg.
石油焦煤	1200 kg.
鋸屑	370 kg.
食鹽	60 kg.

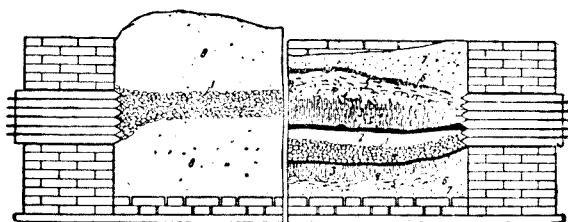
**電爐** 所用之電爐為電阻爐，水平方向長數公尺。爐底不漏氣，且須絕緣。底面鋪耐火磚，側壁能每次拆開。端壁則係半永久的，而裝有石墨之電極束。電極間插有銅板，板長約當電極全長之三分之一。圖中與電極相接之1，係由焦煤粒而成之電阻心。因既使用數次，大部分即化為石墨。電阻心之周圍，充填原料。



加熱前

加熱後

第 78 圖 (1)



加熱前

加熱後

第 78 圖 (2)

當開始通電流時，電阻較大，需要較高之電壓（如係 1500 kw 爐，則為 230v）。電阻心之溫度上昇，則電阻漸減，可漸次改用小電壓大電流。反應進行之間，產生一氧化碳，彌散於爐之上部及側壁之間隙中而燃燒。每公斤之製品，約需 7~8.5 kwh 之電力。

冷卻後拆去側壁，取出爐中之物質。此時爐中之物質，自中央之電阻器(1)以至周圍，分為數層：由分解而成之石墨(2)，成長已足之碳化矽結晶(3)，碳化矽之微粒(4)，反應未畢之部分(5)，氯化物之昇華部分(6)，未反應之原料(7)。其中(3)之部分以愈多為愈佳。將各部分別採集，取(3)，(4)兩部磨碎之。篩後，用稀硫酸處理之，以除去氧化鐵及氧化鋁，遇必要時，則用氫氟酸除去二氧化矽。更由水簸，隨粒之大小而選別之。(5)之中間的產品，往往附以特別之名稱(如 Siloxicon 之類)而成商品。

**用途** 碳化矽之硬度甚高，用為研磨料及製造砥石及研磨紙。對於化學藥品之抵抗力強大，融點又高，可用為耐火劑。又可用為電阻器之材料。此電阻器之製法係以碳為心軸，置於裝有二氧化矽及碳之電爐中而熱之，使其表面變為碳化矽者也。

### 第五節 人造石墨

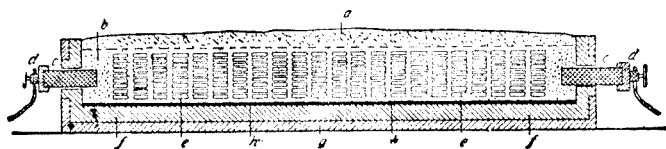
Acheson 氏曾觀察矽碳爐之中心附近，有石墨之形成。乃利用此理，從事於石墨之工業的製造。

石墨為結晶形碳之一種，質安定。無定形碳裝於高溫之電爐而強熱時，易變為安定之石墨。若碳中含有鐵、鋁、錳等金屬之化合物，則化為

石墨之速度更大。蓋此類金屬，能與碳化成碳化物，至高溫又復分解而留石墨，是不啻營接觸作用故也。現今石墨之人造法，皆應用此理。碳質原料，概含灰分。灰分具有接觸作用，故無須另加接觸劑。但石油焦煤所含灰分較少，宜加少許(1~2%)之三氧化鐵。此等灰分，在高溫則皆揮發淨盡，不致餘存於石墨者也。參照下列之電極，即可明白：

	灰分(%)	Si(%)	Fe(%)	Cu(%)
未經使用之電極	9.98	0.20	0.12	0.38
燒成後之無定形碳電極	10.72	0.23	0.19	0.33
石墨化電極	0.83	0.03	0.03	0.03
被除去之百分率	92%	85%	75%	92%

製造石墨所用之電爐，與碳化矽爐相似，係水平之長電阻爐。電極狀似刷子(圖中之 *e*)，欲化為石墨時，埋於電爐內之焦煤粒(圖中之 *b*)中而熱之。電極宜埋裝得當，務使電流能均勻通過其斷面，而電阻又不致過小。爐底 *h* 之上，鋪以碳化矽。若欲製粉狀石墨，則裝石油焦煤或無煙煤於爐內。爐之中央則裝電阻心。製造之手續，大致與碳化矽爐相同。唯自始都用小電阻則相異。製造一公斤之石墨所需之電力，因石墨之純度及原料之種類而大異，約在 3~16 kWh 前後。



第 79 圖

製品之性質，色，光澤，硬度，密度，電及熱之傳導度，粒之大小等，皆與原料之種類，加熱及冷卻之遲速有關係。

石墨為結晶性之碳，具有一定之性質。普通之無定形碳，則無一定之性質。例如：

	金剛石	$\beta$ -石墨	$\alpha$ -石墨	無定形碳
密度 g./c.c.	3.51	2.22	2.26	1.4~1.9
燃燒熱 cal./g.	7869±3	7856	7832	7895~8060

石墨為電及熱之良導體，用氯酸鉀及硝酸氧化之，則生黃色之石墨酸。而無定形碳受此氧化作用時，祇被燃燒而已。

茲將無定形碳變為石墨時，性質所受之變化，表列如次(依據Arndt之研究)：

	無定形碳 電極	石墨化後 電極	無定形碳	石 墨
外表的密度 g./c.c.	1.56	1.59	1.5~1.6	1.55~1.6
真密度 g./c.c.	2.0	2.25	—	—
比較電阻(ohm)	32.5~25.1	8.13	52~120	8~12
在空氣中氧化開始溫度	500°	640°	400~600°	700°
抗張力，長之方向 kg./cm. <sup>2</sup>	70~105	56~70	—	—
抗張力，與長成直角之方向 kg./cm. <sup>2</sup>	42~63	35~42	—	—
正規電流密度 amp./cm. <sup>2</sup>	—	—	5~7	15~20
灰分(%)	—	—	約 5	< 1%

人造石墨之質料純淨，其含碳多在 99% 以上。最良者碳量達 99.8%。電導度甚良，機械的性質亦佳。各種性質均較天然產者為優良。電解



用之電極，乾電池電極，電氣機械用之刷子，減磨劑，顏料，坩堝材料，鉛筆心（故又稱筆鉛）等皆用之。

### 第六節 碳電極

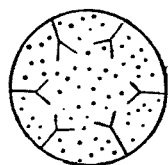
在電化學工業上，碳電極甚為重要。而對於製鋁工業則尤為重要。如 1930 年鋁之年產額為 277,000 噸，其所消費之碳電極竟達 170,000 噸。電爐工業亦皆用碳電極。例如製造碳化鈣 1,000 噸，約需 25 噸之碳電極。故不特碳電極在電化學工業上甚為重要，電極之製造自身，已成為一電熱化學工業也。

碳電極之種類頗多。製鋁工業所用之電極，必須含灰分少而有良導電度者。其製造最宜留意所用之原料，宜選擇石油、焦煤等不含灰分者。然而用於電爐之電極，雖含多少之灰分，亦無妨礙。其電導度亦不必甚大。故多用灰分較少之無煙炭為其原料。必需良電導度時，則往往用天然石墨。電解用之電極，概係石墨，可將無定形碳電極化為石墨而用之。

製造石墨電極之法：先將碳質原料粗碎，煅燒之以除去揮發性物質。煅燒所用之蒸餾器，種類甚多，有用煤氣熱之者。電力較廉之處，則用電熱。煅燒後磨成微粉。隨粉之大小，篩分為數種。視所欲製造之電極種類之如何，取一種或粗細適當之粉數種相混，用煤焦油瀝青等黏結劑捏和之，加以水壓，製成適宜之形狀，即成生電極。煅燒之，則煤焦油、瀝青之類被乾餾而化為碳質，各粒子乃密集而成電極。煅燒工程，多用輪窯，而用電熱者亦不少。所用之電爐亦為電阻爐，構造與石墨化爐相似，係將生電極埋於焦煤粉中而熱之。

煅燒後之電極，猶屬無定形碳質。必要時則再高熱之，化爲石墨。

普通之電極，有一定之長度，用之則漸消耗，必須更換或駁接，頗爲不便，Söderberg 氏發明連續電極（參照第 80 圖）。其製法於電爐之上段，豎立薄鐵板製之圓筒（內有皺褶），內填電極材料。圓筒隨電極之消耗而次第落下，受電爐熱及電流熱之作用，被煅燒而入於電爐。其外圍之鐵板，自亦隨之而入。唯鐵板之質量不多，可無大礙。此種自己燒成連續電極，不特應用於碳化鈣爐，矽鐵爐及其他大爐均用之。其作業得以連續不輟，電極之消耗亦少，殊屬便利。近年來鍊鋁爐亦試用自己燒成連續電極。唯其圓筒，則用鋁板製成。



第 80 圖

Miguet 爐所用之連續電極，係將已燒成之電極接合而成，前已述之。

### 第三章 難熔物質之熔融

#### 第一節 氧化鋁之熔融及其結晶

1. 人造剛玉(alundum) 將氧化鋁(alumina)在電爐熔解後,使徐徐再析出之結晶,稱為人造剛玉(alundum),耐亞嘎拉瀑布(Niagara Falls)之 Norton 公司,於 1901 年首先製造之而售於市場。其後各國仿製之,名稱甚多。

人造剛玉有極大之硬度,用為研磨劑。且其化學的性質安定,熔點甚高,可用為耐火材料。此皆與碳化矽相同,唯其價較廉。熱及電之傳導度亦較小。

人造剛玉之主成分為  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,其量約 94~97%。即氧化鋁之結晶粒,藉少量雜質之黏着作用,集結而成者也。

原料為鐵礬土礦(bauxite)。將礦石煨燒,去其水分,和以適量之焦煤而裝於電爐。電爐係圓筒形單相,自上插入兩條碳電極。原料次第熔解,自上陸續裝入新原料。沈積於底部之已熔氧化鋁漸多,則將電極次第提高。俟爐內已充滿氧化鋁,乃斷絕電流,放冷數小時,用起重機將熔塊提至別處,再放冷十數日乃磨碎之。

製造人造剛玉所用之鐵礬土礦,不若製鋁原料之必須嚴定其純度。混有適當之夾雜物者,氧化鋁結晶之聚結,反見強固。天然之原料,如其成分適合,則即可用之而無礙。如其所含之氧化鋁、氧化鈦、氧化鐵,分

量不足，則另加之。又若氧化鐵氧化矽之量過多，則加適量之焦煤，使化爲矽鐵，沈於爐底而除去之。

製造人造剛玉時，須使其結晶成長，並使矽鐵等能完全沈降，故氧化鋁宜逐漸充積爐中。用流出法，則結晶不易。

製造每公斤之氧化鋁結晶，約需 2~4 kwh 之電力。

**2. 製鋁用純氧化鋁之製法** 用矽酸較多之鐵礬土或黏土類以製造純鋁之方法，殆皆用電爐，已於製鋁項內言之。茲摘述其大要如下：

(a) 改良荷爾(Hall)法 此係加拿大 Arvida 之大工場所用之方法。將原料鐵礬土煨燒，碎成粒狀；和適量之石灰，在 1000 燃結後，加適量之焦煤，裝於電爐中，使之熔解。原料中之二氧化矽、三氧化二鐵及二氧化鈦，概被還元而變爲 Si-Fe-Ti-Al 之熔融合金沈於爐底。欲將鈦除淨，則原料中必須有足量之氧化鐵及氧化矽。苟其量不足，則宜補足之。爐內之熔融氧化鋁，若已充積至 5~10 噸，則將爐傾斜，使之流出。其時自流出口之直下，噴以高壓之空氣或水蒸氣，使氧化鋁噴成霧狀，集於鐵板室內，成中空之極小球體。球殼甚薄。球之直徑，大者約  $\frac{1''}{8}$ ，小則  $\frac{3''}{16}$  不等。

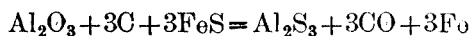
原料中之鐵、鈦、矽，大部分成合金而沈於爐底。唯一小部分，則猶殘存於熔融氧化鋁之中。且因焦煤之量過多，氧化鋁尚含有碳化鋁( $Al_3C_4$ )。凡此雜質，當噴射空氣及水蒸氣時，大部分雖已被除去，然不免猶有多少之餘留者。除淨之法，係將中空小球久浸於 10%  $H_2SO_4$  而抽出之。球殼薄而又中空，故易抽出。如此製成之氧化鋁，約含 99.75% 之  $Al_2O_3$ 。

(b) 鈴木庸生及田中寬法 此法宜於礬土頁岩。與荷爾氏法略同，

唯用氯氣處理熔融物，則與荷爾法大異。且礬土頁岩無須煨燒固結，可即和以適量之焦煤而裝於電爐。原料中之二氧化矽與氧化鐵化成矽鐵而洗降於爐底，另行流出之。如原料中之矽酸量多，則副產之矽鐵亦多。熔融之氧化鋁流出之後，碎成小塊，置於氯氣中，在 600° 前後熱之，則氯化鐵、氯化矽及氯化鈦成蒸氣而揮發，無噴成薄殼中空小球之必要。氧化鋁之經氯氣處理者，質脆而極易粉碎。

(c) 培得生 (Pedersen) 法 此法係挪威 Trondjem 之 H. Pedersen 教授所發明，已實施於挪威之 Hoyangfalden 工場。若與製鐵業相連絡而用此法，則雖 16~18%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  之貧礦，亦可為原料。其所用之原料，係品位較低之鐵礬土礦、鐵礦、石灰石及焦煤，用電爐熔解之，則下層生銑鐵，而由  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  而成之礦滓，則浮於上層，其中含有  $\text{Al}_2\text{O}_3$  30~50%， $\text{SiO}_2$  5~10%。粉碎後用碳酸鈉之熱稀溶液（其中含有苛性鈉）洗之，則碳酸鈣及不溶性矽酸鹽成為餘渣。通碳酸氣於溶液之中，使氫氧化鋁洗澱，取而煨燒之，則成氧化鋁。濾液之中，含有碳酸鈉，加以苛性鈉，可再用於抽出。此法所用之原料雖無問題，但非有極廉之電力不可。

(d) 哈蘭德 (Haglund) 法 此法為瑞典 T. R. Haglund 氏所發明，德國曾試驗之，現在實施於意大利。其法加焦煤及硫化鐵礦於原料，裝於電爐而熱之，則起下之反應：



熔解之硫化鋁，質地輕鬆 ( $\text{Al}_2\text{S}_3$  之融點 1100°)，浮於上層。矽及鐵均被還元，成為矽鐵或銑鐵而洗降於下層。上層之硫化鋁能溶多量之氧化鋁

(例如  $\text{Al}_2\text{S}_3$  20%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  80%), 冷之則氧化鋁析出結晶。用水或鹽酸分解之, 則得結晶狀之氧化鋁, 硫化鋁則分解而成氫氧化鋁及硫化氫。氧化鋁可用溫硫酸洗滌而精製之。氫氧化鋁則可焙燒為氧化鋁, 或用為其他鋁鹽之原料。硫化氫則用鐵礬土礦吸收之, 再變為硫化鋁。

由二公斤之鐵礬土礦可得一公斤之氧化鋁, 所費電力約 6 kwh。

氧化鋁為製鋁必需原料, 其製造現皆用電爐法。此法雖需要電力, 然其設備費不多, 手續簡單, 頗為便利。其他方法將來或可發明, 然電爐法當最為通用也。

## 第二節 電熱窯業

利用電熱以製造各種窯業品之方法, 近年來或見諸實用, 或經工業的試驗。電熱窯業之一語, 雖未通行於世, 想亦未嘗不當。茲舉數端述之如下。其中石英玻璃一項, 則早已工業化者也。

**1. 石英玻璃** 石英玻璃具有種種之優良性質, 人所周知。二氧化矽在  $1800 \sim 1900^\circ$  已能熔解, 但其細工, 則必須熱至  $2000^\circ$  而後可。加熱之法, 多用電阻爐。近年來有用高頻率誘導爐者 (參照第 71 圖)。爐之構造及作業方法, 隨所欲製造之物體而異。矽與二氧化矽, 在  $1600^\circ$  前後已起反應, 故兩者之接觸面, 務必狹小。上等之石英玻璃以水晶為原料。在真空內除去氣泡, 製成透明品。普通之石英玻璃則以質地純良之矽為原料。

**2. 礬土水泥** 礬土水泥之成分, 與坡特蘭水泥大致相同, 唯含氧化鋁較多, 係將氧化鋁較多之原料熔結而成者也。有速硬性, 能耐海水, 且

其凝結之際，發生多量之熱，故寒季亦可用之，此皆其特點也。製造之法，取氧化鋁較多之原料（兼含二氧化矽者如鐵礬土之屬），石灰及少量之焦煤，用電爐在  $2000^{\circ}$  以上燒熔之。所用之電爐為三相式，與人造剛玉爐相似。所成之熔融物，陸續流出。每一公斤所需之電力約  $0.7 \sim 1.5$  kwh。

**3. 謨來石 (mullite) 磚** 主成分為謨來石（即富鋁紅柱石）(mullite) ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) 之結晶，其間由氧化鋁之結晶結合而成之耐火劑也。對於熔融玻璃及礦滓等，有強電阻力，近年來用以製玻璃熔融槽之槽壁及冶金之爐壁。製法係將含有二氧化矽而富於氧化鋁之原料（如鐵礬土）裝於電爐而燒熔之，自爐取出即鑄成磚塊。若原料中之二氧化矽過多，則加適量之焦煤，使化為矽而蒸發。

**4. 玄武岩玻璃 (basalt glass)** 玄武岩為鹼性岩石。用電爐燒熔融後冷卻之，猶保持玻璃狀。為極良之電絕緣物。

**5. 玻璃** 現今之燒玻璃爐，熱效率甚低。若改用電熱，其價雖昂，但效率則必甚大。新發明之電爐雖多，然皆未實用。日本近藤博士諸人，曾加以研究。玻璃與碳電極接觸之處，帶有雜色。但若加氧化鋅於原料，則可免此弊云。玻璃之電熱製造法，將來必可成功也。

**6. 其他** 其他難熔性如二氧化鋯 ( $ZrO_2$ ) 及氧化鎂，均可利用電燒熔之，製成耐火劑。Widia（參照第八篇第二章第一節）等硬金屬，係將碳化鎢與鈷裝於電爐，燒熔而成者也。

## 第四章 還元蒸餾及還元熔融

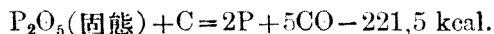
### 第一節 磷，磷酸及二硫化碳

磷係將磷礦石還元蒸餾而成，磷酸則將蒸餾而成之磷氣，在空氣中燃燒而成，二硫化碳則係通硫之蒸氣於灼熱之木炭層，還元而成者也。即在還元性雰圍內而行蒸餾，為製造此三者之共通點。鋅亦可由礦石之還元蒸餾而成，但現未有行之者。

1. 磷 工業原料為磷礦石 ( $P_2O_5 \cdot 3CaO$ )，加以氧化矽，以固定其氧化鈣並使五氧化磷游離：



再由碳之還元作用，五氧化磷變為磷：



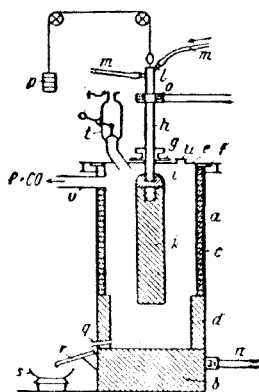
普通將磷礦石，矽及焦煤之三者混合（約為 100:25:18 之比），裝於電爐而強熱之，使兩反應同時進行。

所用之電爐，型式頗多，而以電弧電阻爐為普通。第 81 圖係 500 ~ 600 kw 前後之爐。a 為鐵製外套，c 為耐火劑，b 與 k 為單相電極。自爐之上部裝入原料。爐內之熔質係由  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$  而成之礦渣，其含磷量宜少至 0.5~0.7% 前後，黏度亦宜小。沈積於礦渣之下者為含有磷分之鐵（磷鐵）。礦渣及磷鐵，時時自 q 流出之。電流自上方之電極 k 流至底電極 b，因電弧及熔質之電阻而生強熱，磷化成蒸氣，自



流出。當其通過密閉煙道之間，塵粉沈降，磷則凝縮於水中。再用他器蒸餾或在水中熔解濾過而精煉之。自爐出來之一氧化碳，則可利用為燃料。

單相爐亦有不用底電極，而自上方垂下二條之電極者。聞德國之 I. G.，自 1926 年使用高 20 m. 之三相式 12000 kw 爐云。



第 81 圖

磷之收成 80~90%。製一公斤之磷，如用小爐，則需 18~20 kwh，用大爐則需 10~13 kwh。

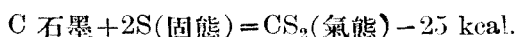
現在世界上之磷，均用電爐製成。

**2. 磷酸** 將磷礦石還元蒸餾而成之磷氣，若不任其凝縮，而通以適量之空氣，使化為五氧化磷（一氧化碳亦變為二氧化碳），再加適量之水蒸氣，則得濃厚（85%）之磷酸。電力較廉之地方，則不如用硫酸分解磷礦石，將所得之稀磷酸蒸濃，較為簡單而有利。美國之 Alabama，法國俾列尼地方之 Pierrefitte-Nestalas，俱用此法。

自爐出來之混合氣（ $2P+5CO$ ）有強還元力，若祇用空氣燃燒之，則其還元力，概歸烏有。然若用水蒸氣還元之，則可兼得多量之氫氣。即將磷與水之混合氣在  $500\sim 700^\circ$  及觸媒存在之下，使起化合作用（ $2P+5H_2O=P_2O_5+5H_2$ ），則一氧化碳亦與水化合而生氫（ $CO+H_2O=CO_2+H_2$ ）此法為 Liljenroth 氏所發明，原屬一舉而兩得。但困難似亦甚多，未聞有用之者。I. G. 之製造磷酸，亦用空氣燃磷，而不

用此法。

3. 二硫化碳 通硫汽於紅熱之碳層上，則起下之反應而生二硫化碳：

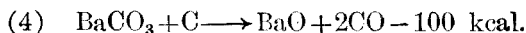
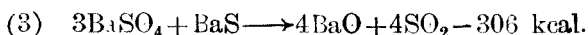


在 800~900° 便能起此反應，本無用電爐之必要。實際上多用蒸餾器製法。但用電熱法者亦不少。

其所用之電爐普通稱為泰洛 (Taylor) 爐者，塔之底部有碳電極，硫因其電阻熱而蒸發，通過塔中之木炭層，成為二硫化碳而蒸餾。但此爐之上部，僅有冷卻凝縮之作用，熱效率似不良好。德國之 I. G. 則置電阻體於其塔內，通電流於底電極與塔中電極之間，使起反應。製造每 1 kg. 之二硫化碳，需硫 0.96 kg.，木炭 0.22~0.25 kg.，電力 1.40 kwh 云。

## 第二節 還元熔融

普通之電爐內部，均屬還元性，溫度甚高，故可用於還元熔解。碳化鈣之製造，即利用之者也。下列各反應，亦可用之：



上列各反應，普通多用反射爐，固非必需電爐之高溫也。然在電力價廉之地，則以電爐為較便。至電爐則電阻爐與電弧爐均可。

還元熔解工業規模之最大者，為碳化鈣之製造，其次則為“ferro”

類之鐵合金。此類合金皆係將氧化鐵與碳裝於電爐燒熔而成。現今之鐵合金，其含碳較多亦無妨礙者，固可不需高溫，祇用鼓風爐而製之。然大多數之鐵合金，都用電爐而成。所用之電爐多屬備有電阻之電弧爐。有係單相而具底電極者，有兩電極均自上方下垂者，有屬三相式者。

錳、矽、鈦、鉻、鎢、鉬、鈳、鈹及磷等之鐵合金，Si-Mn, Si-Zr, Fe-Al-Si 等合金，錳、鉻等金屬，均可由此製成。而 Fe-Si, Fe-Mn, Fe-Cr 等之產量尤多。

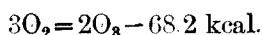
## 第九篇 氣體之電化學工業

關於氣體之電化學，研究雖多，然大規模之應用，現祇有空氣硝酸法與空氣之臭氧化二者而已。將來對於其他氣體工業，亦必有所應用也。

空氣硝酸法，用高壓電弧將空氣熱至高溫，起  $N_2 + O_2 = 2NO - 43.2$  kcal. 之吸熱反應，空氣中形成 1.25 ~ 1.5% 前後之一氧化氮。冷卻之，則一氧化氮與餘存之氧化合，變為二氧化氮，用水吸收之，則得硝酸。用苛性鈉抽提最後之氣體，則得亞硝酸鈉。使硝酸與石灰化合，則得硝酸鈣。

由工業的立場考察之，則原料不成問題，作業又較簡單，唯需多大之電力耳。固定一噸之氮，約需 70,000 kwh。若用此電力將水電解以製氫，再以之製銨，計可固定三倍之氮。挪威曾用 50 萬馬力於空氣硝酸工業，然其後漸改用水電解合成氨法，至今則當已全廢矣。歐洲亞爾卑斯山之周圍及法、意、德、奧、美諸國，亦曾設有空氣硝酸工場，現在則皆已停業。二十世紀之初，空氣硝酸法，曾稱盛一時，今已廢矣。

空氣之臭氧化法：空氣在常溫起無聲放電，則其中生吸熱反應：



放電開始之初，生少許之臭氧。其濃度漸增，則其化學的分解亦漸甚。迨達到某濃度時，生成與分解乃相平衡。此平衡濃度係隨裝置之構造及放電之條件而異。欲收良好之電力效率，則已成之臭氧濃度，務宜小於平衡濃度。

臭氧之用以清淨空氣者，其濃度約 0.01 ~ 0.1 g./m.<sup>3</sup>。用以阻止細

菌及黴類之成長者，則約  $0.5 \text{ g./m.}^3$ 。欲於短時間內達到殺菌之目的，則用濃度約  $10 \text{ g./m.}^3$  之臭氧。

製造臭氧之器械，種類頗多，茲不詳述。要不外用玻璃雲母等透電體與鉛電極，構成電極/透電體/空氣/電極，或電極/透電體/空氣/透電體/電極，又或電極/空氣/透電體/空氣/電極等組合，通以數千乃至數萬伏特 (volt) 之高壓交流。每  $1 \text{ kwh}$  之電力約可得數十公分之臭氧。

空氣之含臭氧者，用於空氣之淨化，飲料水之殺菌，香蘭精 (vanillin) 之製造等。

# 最新化學工業大全索引說明

本索引按照王雲五氏發明之『四角號碼檢字法』排列體例如下：

( 1 ) 單字注四角號碼及附角之號碼於本字之左；

( 例 )      0022<sub>7</sub> 高

( 2 ) 名詞除第一字四角號碼已見該名詞上面單字用~記號代表外，  
第二字取上二角之號碼於本條之上；

( 例 )      0022<sub>7</sub> 高、

71~壓法

( 3 ) 名詞之第三字仍依號碼順序排列，但不注號碼；

( 例 )      0022<sub>7</sub> 高

71~壓法

~壓吸收法

( 4 ) 名詞之下所注數字代表頁數；

( 例 )      高壓法 145 卽第一百四十五頁。

( 5 ) 每頁版心所列之數字，爲本頁起訖號碼。

( 6 ) 四角號碼檢字法詳見次頁。

# 第二次改訂 四角號碼檢字法

王雲五發明

第一條 筆畫分為十種，各以號碼代表之如下：

號碼	筆名	筆形	舉例	說明	注意
0	頭	一	言 主 尸 彡	獨立之點與獨立之橫相結合	0 4 5 6 7 8 9 各
1	橫	一 八 八	天 土 地 江 元 風	包括橫 刁 與右鈎	種均由數筆合為一
2	垂	丨 丿 丨	山 月 千 則	包括直 撇 與左鈎	後筆·檢查時過單
3	點	丶 丶	心 不 一 么 之 衣	包括點 與捺	筆與複筆並列，應
4	叉	十 乂	草 杏 皮 刈 大 詩	兩筆相交	儘量取複筆；如 𠂇
5	插	才	才 爻 申 史	一筆通過兩筆以上	作 0 不作 3，寸 作
6	方	口	國 鳴 目 四 干 曲	四邊齊整之形	4 不作 2，厂 作 7
7	角	ㄗ ㄥ ㄥ ㄥ	扣 門 坂 陰 雪 衣 學 罕	橫與垂相接之處	不作 2，𠂇 作 8 不
8	八	八 ㄨ 人 厶	分 頁 羊 余 策 采 疋 午	八字形與其變形	作 3 2，𠂇 作 9 不
9	小	小 ㄥ ㄥ ㄥ ㄥ	突 糸 彡 彡 惟	小字形與其變形	作 3 3·

第二條 每字祇取四角之筆，其順序：

(一)左上角 (二)右上角 (三)左下角 (四)右下角

(例) (一)左上角.....端 (二)右上角  
(三)左下角.....端 (四)右下角

檢查時按四角之筆形及順序，每字得四碼：

(例) 頑 = 0123 截 = 4326 際 = 6789

第三條 字之上部或下部，祇有一筆或一複筆時，無論在何地位，均作左角，其右角作 0。

(例) 宣 直 首 冬 軍 宗 母

每筆用過後，如再充他角，亦作 0。

(例) 干 之 持 掛 大 十 車 時

第四條 由整個 ㇇ ㇇ 所成之字，其下角取內部之筆，但上下左右有他筆時，不在此例。

(例) 因 = 6043 閉 = 7724 關 = 7712

茵 = 4460 瀾 = 3712

## 附 則

I 字體均照楷書如下表

正	𠄎 <sup>1</sup>	巳 <sup>1</sup>	反 <sup>1</sup>	𠄎 <sup>1</sup>	尸 <sup>1</sup>	安 <sup>1</sup>	心 <sup>1</sup>	卜 <sup>1</sup>	斥 <sup>1</sup>	刀 <sup>1</sup>	业 <sup>1</sup>	亦 <sup>1</sup>	草 <sup>1</sup>	真 <sup>1</sup>	執 <sup>1</sup>	馬 <sup>1</sup>	衣 <sup>1</sup>
誤	佳 <sup>1</sup>	巳 <sup>1</sup>	反 <sup>1</sup>	𠄎 <sup>1</sup>	尸 <sup>1</sup>	安 <sup>1</sup>	心 <sup>1</sup>	卜 <sup>1</sup>	斥 <sup>1</sup>	刀 <sup>1</sup>	业 <sup>1</sup>	亦 <sup>1</sup>	草 <sup>1</sup>	真 <sup>1</sup>	執 <sup>1</sup>	馬 <sup>1</sup>	衣 <sup>1</sup>

II 取筆時應注意之點

- (1) 𠄎 尸 等字，凡點下之橫，右方與他筆相連者，均作 3，不作 0
- (2) 尸 𠄎 門 等字，方形之筆端延長於外者，均作 7，不作 6。
- (3) 角筆之兩端，不作 7，如 𠄎。
- (4) 交叉之筆，不作 8，如 美。
- (5) 𠄎 𠄎 中有二筆，𠄎 𠄎 旁有二筆，均不作小形。

III 取角時應注意之點

1 獨立或平行之筆，不問高低，概以最左或最右者為角。

(例) 非<sup>1</sup> 倅<sup>1</sup> 疾<sup>1</sup> 浦<sup>1</sup> 帝<sup>1</sup>

2 最左或最右之筆，有他筆蓋於其上或承於其下時，取蓋於上者為上角，承於下者為下角。

(例) 宗<sup>1</sup> 幸<sup>1</sup> 寧<sup>1</sup> 共<sup>1</sup>

3 有兩複筆可取時，在上角應取較高之複筆，在下角應取較低之複筆。

(例) 功<sup>1</sup> 盛<sup>1</sup> 頗<sup>1</sup> 鴨<sup>1</sup> 奄<sup>1</sup>

4 斜撇為他筆所承，取他筆為下角。

(例) 春<sup>1</sup> 奎<sup>1</sup> 雄<sup>1</sup> 衣<sup>1</sup>

5 左上之撇作左角，其右角取右筆。

(例) 勾<sup>1</sup> 鈞<sup>1</sup> 倅<sup>1</sup> 鳴<sup>1</sup>

II 四角同碼字較多時，以右下角上方最貼近而露鋒芒之一筆為附角；如該筆業已用過，則附角作 0。

(例) 芒<sup>1</sup> 元<sup>1</sup> 洋<sup>1</sup> 是<sup>1</sup> 症<sup>1</sup> 歆<sup>1</sup> 畜<sup>1</sup> 殘<sup>1</sup> 主<sup>1</sup> 難<sup>1</sup> 霖<sup>1</sup>

毯<sup>1</sup> 拼<sup>1</sup> 蠻<sup>1</sup> 覽<sup>1</sup> 功<sup>1</sup> 郭<sup>1</sup> 癥<sup>1</sup> 愁<sup>1</sup> 金<sup>1</sup> 速<sup>1</sup> 仁<sup>1</sup> 見<sup>1</sup>

附角仍有同碼字時，得按各該字所含橫筆（即第一種筆形，包括橫刁及右鈞）之數順序排列。

例如 市<sup>1</sup> 帝<sup>1</sup> 二字之四角及附角均同，但市字含有二橫，帝字含有三橫，故市字在前帝字在後，餘照此類推。



**0021<sub>2</sub> 庖**  
 44~林法 147

**0021<sub>3</sub> 充**  
 10~電放電時之變化 321  
 44~填充器 68  
 ~填式極板之基板 312

**0022<sub>7</sub> 方**  
 12~形直立濾過性隔膜電解槽 428

**高**  
 10~硫酸過氧化氫 454  
 13~酸 454  
 22~低之比較及標準電位之列序 384  
 71~壓之永電解槽 412  
 ~壓法 145  
 ~壓吸收法 149  
 87~錳酸鹽 452  
 91~爐灰塵 221

**0041<sub>4</sub> 離**  
 17~子之易動度 366  
 ~子活動量 368

**0073<sub>2</sub> 玄**  
 13~武岩玻璃 570

**0262<sub>7</sub> 誘**  
 38~導爐 544

**0232<sub>1</sub> 新**  
 80~合成肥料 231

**0463<sub>4</sub> 謨**  
 40~來石磚 570

**0466<sub>4</sub> 諾**  
 10~爾斯式電解槽 409

**0762<sub>7</sub> 部**  
 40~克馬克雷槽 430

**0823<sub>3</sub> 於**  
**0824<sub>0</sub> 放**  
 10~電特性,容量及能率 320

**1000<sub>0</sub> 一**  
 30~定電流間歇的放電時 296

**1010<sub>0</sub> 二**  
 80~氧化硫 55  
 ~氧化硫之製造法 55  
 ~氧化硫之利用 61  
 ~氧化硫吸收塔之設計及計算 57  
 ~氧化錳之電位 279  
 ~氧化錳必具之性質 278

**工**  
 32~業上之壓縮 11  
 ~業上固體碳酸之製造 51

**1010<sub>7</sub> 亞**  
 16~爾薩斯之鉀礦床 218

**1022<sub>7</sub> 兩**  
 80~金屬之同時析離 473

**1043<sub>0</sub> 天**  
 23~然產二氧化錳之種類 278  
 ~然鉀鹽 218

**1060<sub>0</sub> 石**  
 41~英玻璃 569  
 60~墨二氧化錳粒配合物 285  
 ~墨粉 285  
 71~灰氮 554  
 ~灰氮之形成反應 554  
 ~灰氮之用途 557  
 ~灰氮硝石 234

**西**  
 11~班牙之天然鉀鹽 219

**1060<sub>3</sub> 雷**  
 34~池能利用之各種理化變化 246  
 ~池總設 243  
 ~池之機構 246  
 ~池之構造 244  
 ~池之用途 243

**1061<sub>3</sub> 硫**  
 13~酸之來源 167

~酸鉍 166  
 ~酸銅電池 267  
 19~硝酸鉍 233  
 ~磷鉍 236  
 83~鉍之性質 168

**1071<sub>6</sub> 電**  
 00~離度 368  
 12~弧爐 543  
 24~動勢及化學反應熱之關係 253  
 ~動勢及遊離能之關係 250  
 ~動勢之溫度係數 254  
 ~化學工業 345  
 ~化學工業之勃興 347  
 ~化學工業之中心地方 350  
 27~解設備之概要 395  
 ~解生成物之處理 435  
 ~解臭氣 458  
 ~解液之成分 288  
 ~解液精製之必要 494  
 ~解之基礎現象 388  
 ~解漂白液 438  
 ~解對於氫之過電壓 391  
 ~解對於氧之過電壓 393  
 ~解還元 459  
 ~解其他鈉鹽製苛性鈉法 436  
 ~解槽之構造及配置 400

~解中之電極，電位，及極化 387	~鍍液 505	13~酸及固態碳酸之文獻 54	~炔氣之爆發 63
~解氧化及還元 447	84~鍍 507	~酸氣 25	<b>1962<sub>7</sub> 硝</b>
~解氧化之理論 447	91~爐 539	~酸氣及乾冰 46	10~石礦床之概況 170
~解食鹽水溶液之方式 416	~爐之種類 543	~酸氣之液化及固化 48	~石礦床之成因 174
~解鍊鋅法之特長 492	~爐之溫度極限 590	~酸氣之採取及精製 47	13~酸鈣之性狀 181
~解鍊銀法 485	~爐之構造 590	~酸氣之原料 46	~酸鉀 238
<b>30</b> ~流效率 388	<b>1090<sub>0</sub> 不</b>	~酸氣之用途 46	~酸鹽 169
~流之供給 403	25~純物對於鉛蓄電池之影響 316	24~化矽 558	<b>1965<sub>9</sub> 磷 571</b>
<b>34</b> ~池內之吸熱及發熱 256	~純原料氣體之精製工業 2	~化物及碳 547	10~礦石 188
40~力類之工業 348	<b>1223<sub>0</sub> 水</b>	~化鈣 548	~礦石產出之狀況 188
41~極 395	10~平濾過性隔膜法 424	<b>1414<sub>7</sub> 玻</b>	~礦石受碳酸之分解 190
~極之電位 382	~平濾過性隔膜法之原理 425	10~瘡 570	~礦石之種類 188
~極之形狀及配置 398	30~之電解 405	<b>1712<sub>7</sub> 弱</b>	~礦石之性質及成分 189
~極之材料性質 395	33~溶液電解總論 355	10~電解質之電離度 369	12~水蒸氣法 109
~極板之構造及其製造 309	~溶液之電解 382	<b>1722<sub>7</sub> 乃</b>	13~酸及二硫化碳 571
~極熱之損失 512	~溶液之導電性及其電離 355	55~弗蓄電池 335	~酸之製造法 204
44~地容量之限度 260	37~沉澱 221	<b>1761<sub>7</sub> 配</b>	~酸四鈣 210
~熱化學製品 539	80~分 25	80~合肥料 224	~酸肥料 186
~熱窯業 569	57~銀法 418	~合肥料製造上之注意 227	~酸鉀 238
45~槽電壓分解，電壓，及餘留電流 390	~銀法 420	<b>1762<sub>0</sub> 矽</b>	~酸鉀尿素肥 237
67~路開放時之電極電位 382	~銀法之要點 420	19~磷酸鈣 210	<b>2010<sub>4</sub> 重</b>
~路開放時之起電力 320	~銀法之特長及其缺點 424	<b>1771<sub>0</sub> 乙</b>	37~過磷酸石灰 204
71~壓之維持 263	~銀法之各種電解槽 421	95~炔 63	~過磷酸石灰之製造及其性質 209
77~阻爐 543	<b>1268<sub>9</sub> 碳</b>	~炔之壓縮及容器之充填 65	80~金屬之電解 463
80~鍍手續 505	10~電極 564	~炔之用途 65	<b>2024<sub>7</sub> 愛</b>
		~炔氣之發生及精製 63	35~迪生電池之充電放電特性 337

~迪生蓄電池之構造 331  
 ~迪生蓄電池 331  
 40~吉(I G)法 148  
**2123<sub>1</sub>** 卡  
 80~乍雷法 119  
**2171<sub>0</sub>** 比  
 88~導電度 359  
**2273<sub>2</sub>** 製  
 34~造蓄電池之主要條件 312  
 86~鋁用純氧化鋁之製法 567  
**2277<sub>0</sub>** 山  
 40~古斯法收回硝酸鈉 174  
**2290<sub>0</sub>** 利  
 10~爾仁洛法 208  
 77~用空中氧氣之電池 300  
**2325<sub>0</sub>** 俄  
 10~爾夫蓄電池 335  
**2421<sub>0</sub>** 化  
 53~成肥料 240  
**2492<sub>7</sub>** 稀  
 40~有氣體之分餾 33  
**2520<sub>6</sub>** 使  
 77~用純氧法荷科法 151

~用氣體之電池 300  
**2600<sub>0</sub>** 自  
 17~已放電 264  
**2622<sub>7</sub>** 觸  
 44~媒之製法及性質 87  
**2624<sub>1</sub>** 得  
 21~拜休刻爾氏理論 378  
**2720<sub>7</sub>** 多  
 77~兒式磷酸製造法 205  
**2760<sub>4</sub>** 各  
 22~種面電解之應用 511  
 ~種電解方式之比較 436  
 ~種實用電池 265  
 ~種活性物質之電位及容量 256  
 ~種濕式電池 267  
 ~種農作物之施肥量 224  
 60~國之電化學工業 318  
 ~國之電化學製品產額 351  
**2791<sub>7</sub>** 絕  
 44~熱壓縮 8  
**2810<sub>0</sub>** 以  
 19~硝酸銨為主體之新肥料 231

~磷酸銨為主體之新肥料 234  
 77~尿素為主體之新肥料 237  
**2824<sub>0</sub>** 微  
 13~酸性液法之概要 442  
**2868<sub>6</sub>** 檢  
 78~鹽水溶液之電解 405  
 ~鹽水溶液之電解結論 434  
**3010<sub>1</sub>** 空  
 50~中氮素固定工業 71  
 80~氣T重曲線 14  
 ~氣液化及其分離 17  
 ~氣液化及分餾之文獻 38  
 ~氣液化之理論及裝置 17  
 ~氣液化與空氣分餾 26  
 ~氣液化的分餾 23  
 ~氣之分餾與氮的分離 35  
 ~氣中之水分及碳酸氣之除去 24  
 ~氣燃燒法 109  
**3010<sub>4</sub>** 塞  
 77~尼山法 121

**3013<sub>6</sub>** 蜜  
 71~隔膜法 418  
**3014<sub>7</sub>** 液  
 24~化氣體之充填容器量 67  
 ~化氣體之運搬 69  
 75~體空氣之蒸餾 27  
 ~體空氣之性質 27  
**3022<sub>7</sub>** 窩  
 10~爾武斯磷肥 210  
**3060<sub>3</sub>** 容  
 47~格那式蓄電池之特性 339  
**3080<sub>6</sub>** 實  
 77~用電池之種類 261  
 ~用電池之各重要條件 261  
 ~用上各重要條件 262  
**3113<sub>6</sub>** 濾  
 37~過性隔膜法 419  
 ~過性隔膜式諸電解槽之要項 432  
**3126<sub>6</sub>** 福  
 30~塞法 116  
 ~塞氏電解槽 410

<b>3316<sub>3</sub> 溶</b>	~磷酸石灰之氨化 203	<b>4022<sub>7</sub> 內</b>	<b>4460<sub>1</sub> 礬</b>
30~液之濃度與離子 活動量係數之 關係 373	~磷酸石灰之性狀 202	10~爾松槽 430	40~土水泥 569
~液中之離子 355	80~氯酸鹽 446	~電阻 265	<b>4460<sub>3</sub> 蓄</b>
<b>3411<sub>2</sub> 沈</b>	<b>3813<sub>7</sub> 冷</b>	<b>4022<sub>7</sub> 有</b>	10~電池電解液 317
37~濃磷酸鈣 211	35~凍劑之固態碳酸 53	42~機化合物之電解 氧化及還元 461	~電池之能率及重 量 326
<b>3413<sub>1</sub> 法</b>	<b>3830<sub>4</sub> 遊</b>	<b>4033<sub>1</sub> 赤</b>	~電池之構造 316
50~拉第定律 357	17~子蓄電池 334	27~血鹽 451	~電池之隔離板 317
<b>3611<sub>1</sub> 混</b>	<b>3830<sub>6</sub> 道</b>	<b>4050<sub>6</sub> 韋</b>	<b>4462<sub>1</sub> 苜</b>
80~合氣體組成對於 氨氧化率之影 響 138	60~恩電解槽 523	26~堡磷肥 211	95~性鈉及氯之電解 製造法 415
<b>3612<sub>7</sub> 湯</b>	<b>3834<sub>3</sub> 導</b>	<b>4051<sub>4</sub> 難</b>	<b>4480<sub>1</sub> 其</b>
25~生德槽 429	10~電度 359	33~溶性鹽之電解的 製法 463	24~他鹽基性蓄電池 之構造 333
47~姆遜氏式 253	~電係數 359	93~熔物質之熔融 566	~他金屬熔鹽電解 製造法 535
<b>3613<sub>3</sub> 濕</b>	<b>4010<sub>7</sub> 直</b>	<b>4060<sub>1</sub> 吉</b>	<b>4490<sub>8</sub> 萊</b>
43~式磷酸製造法 204	00~立濾過性隔膜法 428	40~布斯槽 431	17~那磷肥 235
<b>3630<sub>3</sub> 還</b>	~立濾過性隔膜法 之電流效率 433	~布赫爾姆霍斯氏 式 254	~那尼亞磷肥 211
10~元蒸餾 571	50~接化合製尿素法 184	<b>4282<sub>1</sub> 斯</b>	<b>4491<sub>0</sub> 杜</b>
~元熔融 573	<b>4016<sub>1</sub> 培</b>	44~塔斯孚特之鉀工 業 212	00~旁法 146
<b>3730<sub>2</sub> 過</b>	40~克倫次電極槽 411	52~托克 (Stokes) 氏定律 306	<b>4499<sub>0</sub> 林</b>
10~電壓 448	<b>4021<sub>6</sub> 克</b>	<b>4292<sub>1</sub> 析</b>	26~得布隆法 107
13~酸磷酸石灰之製造 190	44~勒布斯槽 430	00~離之可能性 472	~得式空氣液化器 19
19~磷酸石灰 187	47~奴布磷肥 211	<b>4433<sub>1</sub> 蒸</b>	<b>4600<sub>0</sub> 加</b>
~磷酸石灰之製造 工程概要 194	99~勞德液化器 22	87~餾理論 29	67~路黎亞肥 237
~磷酸石灰之貯藏 197	~勞德法 113		

<b>4780<sub>1</sub></b> 起	38~海綠石分離鉀 223	<b>6022<sub>3</sub></b> 界	80~命摩爾舊式槽 429
10~電變化之本質 245	~海草灰收回鉀 220	10~面電解之現象 509	<b>7124<sub>7</sub></b> 反
<b>4841<sub>7</sub></b> 乾	44~草木灰收回鉀 221	~面電解法 509	00~應速度與觸媒 88
10~電池 276	~苦汁收回鉀 222	<b>6043<sub>0</sub></b> 因	~應溫度及流速對 於氮氧化率的 影響 133
~電池放電時之變 化概要 289	~苛性鈉製鈉法 521	10~電極而損失之電 力 542	<b>7129<sub>6</sub></b> 原
~電池之放電特性 289	67~明礬石分離鉀 222	<b>6080<sub>6</sub></b> 圓	94~料鹽 434
~電池之壽命與配 合劑之量的關 係 291	71~長石分離鉀 223	12~形直立濾過性隔 膜電解槽 431	~料氣體 102
~電池之構造及使 用材料 283	80~氯化鉀及硫酸製 造硫酸鉀 218	<b>6385<sub>3</sub></b> 賤	~料氣體在高壓下 之諸性質 92
~電池所用之二氧 化錳 277	~含氮石灰製造尿 素法 184	80~金屬觸媒法 154	<b>7622<sub>7</sub></b> 陽
<b>483</b> 式磷發製造法 207	~食鹽製鈉法 522	<b>6806<sub>1</sub></b> 哈	41~極處理之製版法 468
<b>5000<sub>6</sub></b> 中	86~鉀瀉鹽製造硫酸 鉀 216	42~斯拉客磷肥 211	~極活性物質之電 位 256
95~性或鹼性液法 441	90~光鹵石製造氯化 鉀 214	46~柏波士法合成氣 103	~極陰極之配合 262
<b>5013<sub>2</sub></b> 泰	~糖蜜收回鉀 221	<b>7121<sub>4</sub></b> 壓	~極金屬之不活動 狀態 393
60~因通法 496	<b>5201<sub>4</sub></b> 托	23~縮 7	<b>7721<sub>7</sub></b> 肥
<b>5060<sub>0</sub></b> 山	71~馬斯磷肥 210	~縮及循環所要之 動力 95	94~料配合法 228
10~電解氧化製造無 機氧化劑之方 法 451	<b>5320<sub>0</sub></b> 成	~縮液化物之製品 及價格 4	~料之生理的反應 227
12~副產鉀及鉀礦石 分離鉀 220	77~層法 418	~縮液化氣體之充 填容器 67	~料間之化學反應 227
20~焦煤爐氣(或水 煤氣)分取氫 法 41	<b>5702<sub>7</sub></b> 挪	~縮與腐 10	<b>7722<sub>0</sub></b> 用
26~白榴子石分離鉀 222	53~威硝石 180	~縮氣體之液化 11	08~於電化學工業之 電力 353
	<b>5704<sub>7</sub></b> 搬	40~力對於氮氧化率 的影響 138	<b>7723<sub>2</sub></b> 尿
	37~運類之工業 348	<b>7122<sub>0</sub></b> 阿	50~素 184
	<b>5802<sub>1</sub></b> 輸	10~爾克朗蓄電池 335	~素之性狀 185
	22~出率 359,362		
	<b>6014<sub>7</sub></b> 最		
	32~近之硝酸鈣 181		

7760, 間

67~歇的放電時其休憩時間之分配 299

7810, 鹽

44~基性蓄電池 331  
~基性蓄電池之用途 341  
~基性蓄電池之性能及用途 335

7823, 陰

41~極上之金屬析離 472  
~極活性物質之電位 259  
~極析離之結晶性 474

8000, 人

34~造石墨 561  
~造及加工之二氧化錳 282  
~造剛玉 566  
~造肥料工業 163

8010, 金

17~及鉅族元素之電解精鍊 487  
77~屬碳化物之種類 547  
~屬融鹽電解精鍊法及電鍍法 536  
~屬之電解的溶解 470  
~屬之電解的溶解及其析離 470

~屬之電解精鍊法 477

~屬之提製電解 492

~屬之陽極處理 463

~屬表面上之皮膜形成法 465

~屬着色 465

8011, 氣

13~酸鹽 441

~酸鹽電解槽之構造 443

~酸鹽收得率 444

~酸鹽之用途 441

氫 40

30~之原料 40

~之分離之文獻 44

80~分解器 44

氮 34

30~之原料 35

8021, 氬

17~及氬燈 37

~及氬由空氣之分離 37

8021, 氦

33

8022, 分

17~子遊離能及活動量 370

~子導電度 360

8033, 無

26~線電機所用之A電池 294

~線電機所用之B電池 293

8041, 氮

30~之來源 166

~之合成法 72

~之合成法各論 111

40~在高壓時之性質 95

80~氫化鈣 554

~氧化之觸媒 131

~氧化之反應式 128

~氧化法 124

~氧化法之經濟的觀點 156

~氧化反應之平衡 129

~合成反應之平衡 S1

8043, 美

60~國之天然鉀鹽 219

~國法 N. E. C. 法 122

8051, 氧

24~化鋁之熔融及其結晶 566

~化銅鹽基性電池 269

8060, 合

53~成硝酸鈉 179

普

37~郎特式陽極板 310

8060, 含

80~氮石灰 181

~氮磷鉀肥 236

~氮白堊 234

8060, 谷

77~良海姆法收回硝酸鈉 176

8081, 氮

24~化合爐 556

72~質肥料 165

80~氧及液體空氣之利用 32

~氧分餾之實際 31

8091, 氣

37~泡流液式電解槽 431

75~體工業 1

~體工業之發達 3

~體及液體二氧化硫之文獻 62

~體液化分餾工業 2

~體之電化學工業 575

~體之液化 12

~體之液化及固化工業 2

~體之壓縮 7

~體之性質 5

~體膨脹與溫度降下 11

<b>8112<sub>7</sub> 錳</b>	~蓄電池之用途 328
41~標準電池 273	
<b>8314<sub>4</sub> 鉍</b>	<b>8716<sub>4</sub> 銻</b>
19~磷肥 235	13~酸鹽 453
78~鹽 165	<b>8813<sub>4</sub> 鎂</b>
<b>8315<sub>0</sub> 鐵</b>	30~之製造 532
10~面之防銹 466	<b>9021<sub>1</sub> 光</b>
<b>8412<sub>7</sub> 鈉</b>	80~氣 2
30~之製造 521	<b>9022<sub>7</sub> 常</b>
<b>8615<sub>0</sub> 鉀</b>	71~壓法 144
10~礦床之概況 212	~壓之水電解槽 408
72~質肥料 212	<b>9060<sub>6</sub> 當</b>
83~鉍硝石 234	60~量導電度 360
<b>8616<sub>0</sub> 鋁</b>	<b>9082<sub>7</sub> 熵</b>
10~面之氧化 467	17~及TΦ表 8
~電解液之成分及性質 527	<b>9383<sub>3</sub> 燃</b>
30~之製造 524	94~燒爐能達到之最高溫度 590
<b>8660<sub>0</sub> 智</b>	~料電池 303
22~利硝石之性狀 178	<b>9386<sub>3</sub> 熔</b>
<b>8712<sub>0</sub> 銅</b>	15~融鹽之電解 517
30~之電解精鍊 478	<b>9792<sub>0</sub> 糊</b>
<b>8716<sub>1</sub> 鉛</b>	94~料之成分, 塗布及化成 314
17~及其他賤金屬之電解精鍊 489	~TΦ曲線與液化 14
44~蓄電池 307	
~蓄電池之構造概略 316	

