

# 應用化學概論

朱 國 鈞 譯

正 中 書 局 印 行

# 應用化學概論

朱國鈞編譯



正中書局印行

# 目次

第一篇 水	[1—10]
第一章 飲料水	1
飲料水 飲料水之檢驗	
第二章 飲料水之淨化法	4
煮沸法 蒸餾法 濾過法 沉澱法 殺菌法	
第三章 汽鍋用水與工業用水	8
汽鍋用水 硬水之軟化法 工業用水	
第二篇 酸鹼工業	[11—59]
第一章 硫酸工業	11
沿革 製法之種類 原料	
第一節 鉛室法	12
鉛室法概說 燒磺爐 除塵室 氮之氧化物發生裝置 格拉弗塔 鉛室 給呂齒 克塔 通風裝置與酸循環裝置 精製裝置 濃縮裝置 塔式硫酸製造法	
第二節 接觸法	18
接觸法概說 燒磺爐 除塵室 氣體淨化裝置 接觸室 吸收裝置 鉛以外之催 化劑 硫酸之用途	
第二章 硝酸工業	22
沿革 製法之種類	

第一節	由智利硝石以製硝酸法	… … … … …	… 23
	智利硝石 硝酸氣之發生裝置 冷凝裝置 吸收塔 硝酸之濃縮 發煙硝酸		
第二節	由氨之氧化以製硝酸法	… … … … …	… 25
	氨之氧化 氧化裝置		
第三節	由電弧法以製硝酸法	… … … … …	… 27
	電弧法概說 工業的裝置 硝酸之用途		
第三章	鹽酸工業	… … … … …	… 30
	沿革 製法之種類		
第一節	由分解食鹽以製鹽酸法	… … … … …	… 30
	氯化氫發生爐 逆流吸收器 吸收塔		
第二節	合成鹽酸及其他製法	… … … … …	… 32
	合成鹽酸 其他製法 鹽酸之用途		
第四章	醋酸工業	… … … … …	… 33
	硫酸分解法 合成法 醋酸之用途		
第五章	碳酸鈉工業	… … … … …	… 35
	沿革 製法之種類		
第一節	氨鹼法(索爾末法)	… … … … …	… 37
	氨鹼法概說 石灰窯 氨滅水塔 碳酸飽和室 碳酸氫鈉之濾過 碳酸氫鈉之煨燒 氨之收回裝置 此法之特點		
第二節	電解法 勒布隆法 天然蘇打	… … … … …	… 40
	電解法 勒布隆法 天然蘇打 碳酸鈉之用途		
第六章	氫氧化鈉工業	… … … … …	… 42

碳酸鈉之苛性化法	電解法	氫氧化鈉之用途	
第七章	碳酸鉀	氫氧化鉀工業	… 45
	碳酸鉀	氫氧化鉀	
第八章	漂白粉工業	漂白	… 46
	漂白粉之製法	高度漂白粉之製法	漂白液
	漂白		
第九章	氮工業		… 51
	沿革	製法之種類	
第一節	由煤氣液以製氮		… 52
	煤氣液之成分	由煤氣液以製氮	
第二節	合成氮法		… 53
	合成氮法概說	原料氣體之製法	合成法
	其他方法		
第三節	氮石灰法		… 57
	碳化鈣之製法	氮石灰之製法	由氮石灰以製氮
	氮之用途		
第三篇	肥料工業		… [61—74]
第一章	構成肥料及植物體之成分		… 61
	肥料	構成植物體之成分	
第二章	氮肥料		… 62
	智利硝石	硝酸鈣	硫酸銨
	氮石灰	脛	
第三章	磷酸肥料		… 66
	過磷酸石灰	重過磷酸石灰	湯姆斯磷肥
第四章	鉀肥料		… 68
	植物灰	氯化鉀	硫酸鉀





第十一章 鈉... .. 134

鈉之原礦 鈉之冶煉

第六篇 合金工業 ... .. [137—150]

第一章 合金概說... .. 137

合金 合金之組織 合金之性質 合金之種類

第二章 特殊鋼 ... .. 138

鑄鋼 鎢鋼 鎳鋼 鈳鋼 鈹鋼 鈳鋼 鈳鋼 鈳鋼 鈳鋼 鈳鋼

第三章 銅合金 ... .. 142

黃銅 青銅 鉛銅 德銀 蒙銅

第四章 輕合金 ... .. 144

鎂鋁合金 杜拉明合金 Y合金 希爾明合金 依來克特耶合金

第五章 具特性之合金... .. 145

低熔點合金 電阻用合金 耐蝕合金 發光合金

第六章 合金組織之研究法... .. 147

合金組織之研究法 金屬顯微鏡

第七篇 燃料工業 ... .. [151—174]

第一章 固體燃料... .. 151

木材 木炭 煤 焦煤 練煤 齋粉煤

第二章 液體燃料... .. 156

第一節 石油原油 ... .. 156

石油原油 原油之分餾

第二節 揮發油... .. 160



由重油或輕油以製揮發油之法	由自然氣以製揮發油之法	
第三節 石油代用品	… … … … …	…162
由煤以製石油代用品	由煤焦油以製揮發油	由油頁岩以製石油代用品
及樹膠類以製石油代用品		
第四節 揮發油代用品	… … … … …	…165
燃料用酒精	燃料用苯	由乙炔聚合而成之燃料
		木精(甲醇) 雜醇油
第三章 氣體燃料	… … … … …	…167
煤氣	水煤氣	發生爐煤氣
	半水煤氣	蒙特煤氣
	乙炔	自然氣
第八篇 油脂工業	… … … … …	…[175—192]
第一章 油脂及其種類	… … … … …	…175
油脂	油脂之種類	
第二章 油脂採取工業	… … … … …	…176
採取法	精製法	精製油之用途
第三章 以油脂爲原料之工業	… … … … …	…179
第一節 肥皂	… … … … …	…179
肥皂之製法	肥皂之種類	
第二節 甘油	… … … … …	…181
甘油之製法	其他製法	甘油之用途
第三節 硬化油	… … … … …	…183
硬化油之意義	硬化油之原料	硬化油之製法
		硬化油之用途
第四節 塗料	… … … … …	…185
塗料	熬沸油	塗料假漆類
		透明假漆類
		特殊塗料

第五節 亞麻仁油布	188
亞麻仁油布之原料 亞麻仁油布之製法	
第六節 蠟燭	191
蠟燭之種類 蠟燭之製造	
第七節 油煙	191
油煙 油煙之用途	
第九篇 釀造工業	[193—212]
第一章 釀造用微生物	193
釀造 釀造用微生物 酵素	
第二章 清酒之釀造	196
原料 釀造之順序 清酒之成分 合成酒	
第三章 麥酒之釀造	200
原料 釀造之順序 麥酒之成分	
第四章 葡萄酒之釀造	203
原料 釀造之順序 葡萄酒之成分 (附)香檳	
第五章 果實酒之釀造	205
蘋果酒之製法 香檳蘇打之製法 其他果實酒	
第六章 酒精之製造	207
原料 由澱粉質以製酒精 由糖蜜以製酒精	
第七章 食醋之製造	209
稻醋之製法 米醋之製法 酒醋之製法	
第八章 醬油之釀造	210

原料 釀造之順序 醬油之成分 醬油之味

**第十篇 纖維及纖維素工業** … … … … [213—234]

**第一章 纖維之種類及組織** … … … … … 213

纖維之種類及組織 植物性纖維 動物性纖維

**第二章 纖維素工業** … … … … … 216

**第一節 紙漿** … … … … … 216

紙漿之種類 碎木紙漿 亞硫酸紙漿 森打紙漿 硫酸鈉或硫化鈉紙漿 氯紙漿

**第二節 製紙** … … … … … 218

紙 原料紙漿之混合 原料紙漿之漂白 紙漿之支解 加膠 添加填料 抄紙

**第三節 人造絲** … … … … … 221

沿革 人造絲製法之種類 用黏絲法以製人造絲 人造絲之性質 蠶絲與人造絲

**第四節 紡績用人造短纖維** … … … … … 226

沿革 紡績用人造短纖維之製法 紡績用人造短纖維之性質

**第五節 賽璐珞** … … … … … 228

沿革 賽璐珞製造概說 硝酸纖維素之製法 原料之配合及膠化 成形及着色

加溫完功 賽璐珞之性質

**第六節 賽璐珞類似品** … … … … … 231

沿革 賽璐仿 賽朧 照相軟片 硝化棉塗料 醋酸棉塗料

**第十一篇 染料及染色工業** … … … … [235—248]

**第一章 染料** … … … … … 235

染料 沿革

**第二章 染料之種類及性質** … … … … … 236

	鹽基性染料 酸性染料 直接染料 媒染染料 酸性媒染染料 變染染料 硝化染料 冷染染料	
第三章	染色	…243
	染色 精練漂白 染色工程	
第十二篇	火藥	[249—277]
第一章	火藥	…249
	沿革 火藥	
第二章	黑色火藥及褐色火藥	…250
	黑色火藥 黑色火藥之製法 褐色火藥之製法 黑色及褐色火藥之性質	
第三章	棉火藥	…252
	硝酸纖維素 棉火藥之製法 棉火藥之性質	
第四章	硝化甘油	…255
	硝化甘油 硝化甘油之製法 硝化甘油之性質	
第五章	苦味酸	…257
	苦味酸 苦味酸之製法 苦味酸之性質	
第六章	三硝基甲苯	…259
	三硝基甲苯 三硝基甲苯之製法 三硝基甲苯之性質	
第七章	硝基萘	…261
	硝基萘 一硝基萘之製法 二硝基萘之製法	
第八章	硝酸鹽	…262
	硝酸鹽 硝石 硝酸鈎	
第九章	氯酸鹽及過氯酸鹽	…264

<b>氯酸鉀之製法</b> 氯酸鉀之性質 過氯酸鉀、過氯酸鉀之製法 過氯酸鉀、過氯酸鉀之性質	
<b>第十章 火藥依用途之分類</b> ·····	267
<b>第一節 發射藥</b> ·····	267
硝酸纖維素火藥 硝化甘油火藥	
<b>第二節 爆破藥</b> ·····	270
黑色火藥 苦味酸 代拉質特 硝酸鈉爆藥 過氯酸鈉爆藥 液態空氣爆藥	
<b>第三節 炸藥</b> ·····	273
苦味酸 三硝基甲苯 代用爆藥	
<b>第四節 起爆藥</b> ·····	275
雷汞 氯化鉛	
<b>第十一章 槍彈與砲彈</b> ·····	276
槍彈 砲彈 毒氣彈	
<b>第十三篇 毒氣及煙</b> ·····	[279—301]
<b>第一章 毒氣</b> ·····	279
毒氣 沿革 毒氣之分類	
<b>第二章 主要毒氣</b> ·····	281
<b>第一節 氯</b> ·····	281
氯 製法 性質	
<b>第二節 光氣</b> ·····	282
光氣 製法 性質	
<b>第三節 雙光氣</b> ·····	283

雙光氣 製法 性質	
第四節 溴化苧	...284
溴化苧 製法 性質	
第五節 氰溴化苧	...285
氰溴化苧 製法 性質	
第六節 氯化苯乙酮	...286
氯化苯乙酮 製法 性質	
第七節 氯化苦劑	...287
氯化苦劑 製法 性質	
第八節 氯化二苯肼	...288
氯化二苯肼 製法 性質	
第九節 氰化二苯肼	...289
氰化二苯肼 製法 性質	
第十節 亞當毒劑	...290
亞當毒劑 製法 性質	
第十一節 氫氰酸	...291
氫氰酸 製法 性質	
第十二節 芥子氣	...292
芥子氣 製法 性質	
第十三節 路易毒劑	...293
路易毒劑 製法 性質	
第三章 毒氣之使用	...294

放射法 撒毒法 投射法 迫擊法 投下法或雨下法

第四章 毒氣之防護法… … … … … … … … … 295

防護法 防毒面具 獨立式防毒面具 防毒衣 集團防護法

第五章 煙 … … … … … … … … … 297

遮蔽煙 信號煙 毒煙 燒夷劑

# 第一篇 水

## 第一章 飲料水

1. 飲料水 適宜之飲料水須透明無色無臭，含空氣，味清快，溶有適量之礦物質，四季之平均溫度在十五度左右者。至色渾濁，有沉澱，含有害細菌，或含其他有機物，氨、亞硝酸鹽及鉛、銅等游子者，俱不適宜。又以氯化物、硝酸鹽、硫酸鹽等含量皆少而硬度不過高者為佳。

### 2. 飲料水之檢驗

(一) 有機物 飲料水中之有機物，若量非極微，即不適宜。檢水 1 升中，加  $\frac{N}{100}$  之高錳酸鉀  $KMnO_4$  溶液 1—2 cc.，若液褪色，則不宜飲用。

(二) 銨鹽及亞硝酸鹽 此等雜質，不含於良質之飲料水中。若檢水 1 升中含有 1 mg. 以上者，則此水恆為含氮有機質之腐敗物所污，且多含有害之細菌。

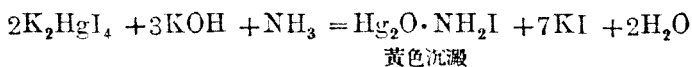
氨之檢法，取檢水 150 cc.，濃縮之使成 50 cc.，加內斯勒試藥① (Nessler's reagent  $K_2HgI_4$ ) 5 cc. 而振盪之，若呈淡黃色、黃色、或黃

---

①內斯勒試藥 取氫氧化鈉 100 g 溶於水內，加 50 g 碘化汞與 25 g 碘化鉀，再以水沖淡至 500 cc. 而成。



褐色者，含氮無疑。由此呈色反應，知此檢水 1 升中含氮 0.05 mg



**亞硝酸鹽**存在時，則取檢水 500 cc.，濃縮成 150 cc. 後，加格利斯試藥① (Griess reagent) 2—3 cc.，置熱水中，達 70—80° 時，即呈紅色。又溶開苯二胺  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$  1 g. 於 200 cc. 水中，復加硫酸使成酸性溶液，注入檢水，若成俾斯麥褐色 (Bismarck brown)，則含亞硝酸鹽。

(三) **鉛與銅之游子** 取檢水 100 cc.，加熱濃縮之，使成 30 cc.，加以硝酸，約成 0.3N 之酸度，後通以硫化氫，則現黑色沉澱。溶此沉澱於少量濃硝酸中，等分之，一加氨水，使呈鹼性。如含銅游子時，則成深藍色。更加以醋酸，使呈酸性，後加亞鐵氰化鉀  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  溶液少許而靜置之，則生暗桃色之鐵氰化銅  $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  沉澱。

另一部溶液中，加以鉻酸鉀  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  溶液少許。如含鉛游子時，則生黃色之鉻酸鉛  $\text{PbCrO}_4$  沉澱。

(四) **氯化物** 普通檢水 1 升中，約含氯化物 1—10 mg. 氯游子過多者，則混有污水與動物之排泄物等。檢之之法，取檢水 30—70 cc. 加以硝酸銀  $\text{AgNO}_3$  溶液，則生氯化銀  $\text{AgCl}$  之白濁。

(五) **硫酸鹽及硝酸鹽** 水中罕有含硫酸鹽者，是可無慮，惟硝酸鹽則必加注意。此硝酸乃含氮有機物之最後氧化物，水 1 升中，

①格利斯試藥 溶 0.5 g 的氨基苯磺酸 (sulfonilic acid  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ ) 於 150 cc 的醋酸內，另加 0.1 g  $\alpha$ -萘胺 ( $\alpha$ -naphthylamine  $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{NH}_2$ ) 於 20 cc. 水內煮沸，以作成飽和溶液，加於上述 150 cc 之醋酸液內，將所得的混合溶液塞緊儲藏即是。

含 20 mg 以上者不宜飲用。

**硫酸鹽之檢法**，檢水 50 cc. 中，加鹽酸少許，使成酸性，後加氯化鋇  $\text{BaCl}_2$  溶液，由生白色硫酸鋇  $\text{BaSO}_4$  之沉澱與否可知。

**硝酸鹽之檢法**，取檢水 10 cc. 濃縮至 3 cc.，加以 6 cc. 之濃硫酸，冷卻後，加以馬錢子鹼溶液<sup>①</sup> (brucine solution) 1 cc.，則立呈赤色，繼轉橙黃色，終成黃色，即可檢別。或溶 1 g. 之二苯胺  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$  於 100 cc. 之溫濃硫酸中，注入檢水，由變青色可知。

(六) **磷酸鹽** 含磷酸鹽時，則檢水 1 升中，加硝酸使成酸性，蒸發至餘 10 cc. 乃加以鉬酸銨  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  溶液，後置於 60—70° 之溫水中，少遲即生黃色磷鉬酸銨  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 2\text{HNO}_3$  沉澱。

(七) **硬度**<sup>②</sup> 飲水之硬度，約 15° 為最宜。但不利於洗濯。硬度過高者，則混有有機物。因有機物腐敗後所生碳酸及硝酸，亦足增高硬度也。

測定檢水中所含石灰  $\text{CaO}$  與苦土  $\text{MgO}$  之量，即可知其硬度。例如檢水 1 升中，若含石灰 0.12g 與苦土 0.05 g，則其全硬度為 19°。

---

①馬錢子鹼溶液 馬錢子鹼  $(\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_4)_n$  乃屬於番木鱉鹼 (strychnine) 類之猛毒性生物鹼，最適於當有亞硝酸鹽存在時，對於硝基之檢出。此種試液係以 0.1g. 馬錢子鹼溶於 50 cc. 濃硫酸內而成。

②硬度 硬度乃依一定標準表示水內所含鈣與鎂鹽之含有量。本書係採用德日標準，即 100 cc. 水中如含有氧化鈣  $\text{CaO}$  1 mg，即稱為硬度 1°。如為鎂鹽，則依照 1  $\text{MgO}$  = 1.4  $\text{CaO}$  之關係，將  $\text{MgO}$  換算為  $\text{CaO}$ 。

( $12 + 5 \times 1.4 = 19$ ),

又水中鐵質較多者,常含有酸性碳酸亞鐵  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ , 觸於空氣,則徐徐氧化,成氫氧化鐵  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,而生褐色渾濁。鐵質雖無害於衛生,惟帶不快之收斂味,究非所宜。又非病原菌之細菌,1 cc. 中含 100 箇以下者,尙無大礙,但不宜達 300 箇以上。

飲料水中諸成分之適量與極量 (1 升中之 mg 數)

成 分	適 量	極 量
全 固 形 物	500 以下	
全 硬 度	10—20 <sup>2</sup>	30 <sup>2</sup>
氯	1—10	30
硝 酸	10	20
亞 硝 酸	0	1
氨	0	1
蛋 白 質 氮	9	0.1
磷 酸	9	極 微
鐵	0	0.3
細 菌 (1 cc.)	100 以下	300

上表示飲料水中所含諸成分,並示其適量與極量。

## 第二章 飲料水之淨化法

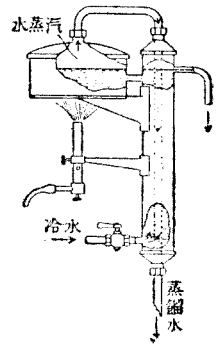
可適用之飲料水中,混有雜質與細菌等時,可施淨化法以除之。其法大別之有煮沸法,蒸餾法,濾過法,殺菌法等。

1 煮沸法 水經煮沸,病菌即死,此法簡便,自古行之。據實

驗之結果，常溫之水，1 cc. 中，含病菌 50 萬箇者，於  $90^{\circ}$  經熱 10 分鐘後，僅餘 25 箇，於  $100^{\circ}$  經熱 20 分鐘，可完全死滅。惟某種細菌，其孢子能耐高溫，雖沸煮 20 分鐘，難言絕對安全，然大體言之，能收殺菌之效。

2. 蒸餾法 欲獲得化學的純水，或自海水煉成飲料水與汽罐用水時，可用此法。蒸餾裝置，種類不一，右圖所示，是其一種。此種裝置，由蒸餾瓶與冷凝器而成，為節省燃料計，可利用蒸汽發散之熱，以預熱導入蒸餾瓶之冷水。

如欲得純水，則蒸餾瓶與冷凝器皆須用銅製，外鍍以錫。然蒸餾水除銀、金、鉑外，對於其他金屬，皆能溶解，雖作用極慢，終非所宜，故實驗室中，欲製特純之水，須用波希米亞玻璃 (Bohemian glass) 製器。

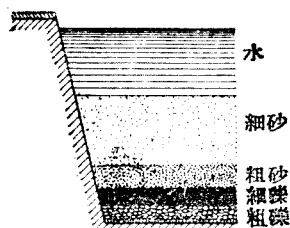


第一圖 水之蒸餾裝置

3. 濾過法 家庭用飲料水可用小規模之濾過法以淨化之，濾過材料可用砂礫、細砂、多孔石料、砂藻土、木炭等。此法可除去水中之懸置物，但不能盡去細菌。而不常使用時，更利於細菌之播殖，尤宜注意。

都市給水，須大規模裝置，可用砂濾法。砂濾法之構造，最下層疊多稜之粗礫，最上層鋪以細砂，中間敷以細礫、粗砂等。粒之大小，向上漸細，向下漸粗。

用此法濾過，若速度大，則細菌難除，惟速度小，則細菌滯留上層，



第二圖 砂濾池

倫敦所用之一例

細砂36吋，粗砂12吋，

粗礫9吋，粗礫9吋。

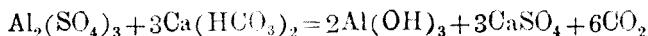
鮮有向下流過者。普通濾過速度，一小時約10 cm。此法稱為徐緩濾過法，始盛行於英國，繼各國多採用之，惟需時較長。

近人口日繁，需量激增，故多取急速濾過法。我國亦漸採用之。

此法與徐緩濾過法不同者，(1)裝置遠較前法為小，(2)用較粗之石英砂，(3)水中加以鋁鹽類或鐵鹽類，更混以石灰

水，使雜質凝固，導入沉清池後，始行濾過，(4)濾過速度頗大，一小時4—5 m，(5)水能上壓以洗滌濾層之污物，(6)操作迅速等是。

4. 沈澱法 溶解於水中之雜質與濾過法等所不能盡除之物，如黏土、膠狀色素、細菌等，可用適當之藥品使之沉澱，是謂沉澱法。所用藥品，如明礬、硫酸鋁、硫酸鐵、石灰等。此等沉澱劑之使用量因水質而異，普通10000—20000份僅須一分已足。此時加石灰水，以中和游離之硫酸，如用硫酸鋁時，由



之反應，生氫氧化鋁，成膠狀沉澱，吸附水中之污濁，膠狀色素與細菌等而下沉水底。

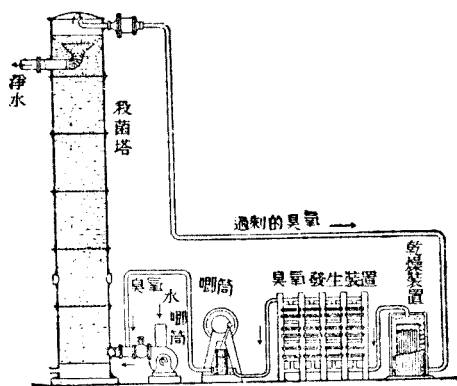
5. 殺菌法 過氧化氫  $\text{H}_2\text{O}_2$ ，過氧化鈉  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ，過氧化鈣  $\text{CaO}_2$ ，過氧化鎂  $\text{MgO}_2$  等藥品，能氧化有機物而收殺菌之功，惟價俱不廉，用之者鮮。最通用者，莫如漂白粉。漂白粉中之有效氯，約當其重量之  $\frac{1}{3}$ ，投於水中，氯即游離，水1,000,000分祇需有效氯約0.35，所

用漂白粉之量稱是。若水仍渾濁或着色，則必須多加若干。然用量過多，常生特殊臭味，使用水者發生不快之感，故殺菌後可加硫代硫酸鈉  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液以除氯味。

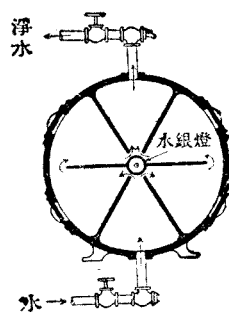
近有用次氯酸鈉  $\text{NaClO}$ ，次氯酸鈣  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$  以代漂白粉者。然飲料水之殺菌，欲無殘物存留水中，則臭氧法與紫外線法，實為最衛生而有效。

(一) 臭氧法 第三圖所示，是其裝置之一種，水與臭氧由殺菌塔之下部送入，使上部淨化之水，便於取用。臭氧用量，因水質而異，惟普通欲收完全殺菌之功，則一立方米之水，必需 1—2 g。近歐美多利用此法，都市採用之者，已達 40 以上。

(二) 紫外線法 日光中之紫外線，具強大之殺菌力，故可應用此理，以殺水中細菌，法使水以一定速度流動，使接近水銀燈而受紫外線。裝置如第四圖所示，器中設隔板，中央置石英玻璃製之水銀



第三圖 臭氧殺菌裝置



第四圖 紫外線殺菌裝置

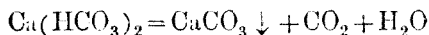
燈，使已經濾過之水，依矢頭方向流動，令接觸中央水銀燈之紫外線，務達一次以上。亨利 (Henri) 氏曾取 220 伏特、3 安培之威思汀製之石英玻璃水銀燈，以試驗此法，知與水距離 10 cm, 20 cm, 40 cm, 60 cm 時，欲得殺菌之效，各需時間為 1 秒，4 秒，15 秒，30 秒。惟應用此法，則水 1 立方米，須耗電 26—30 瓦特小時，因費用不儉，故猶施用不廣。

### 第三章 汽鍋用水與工業用水

1. **汽鍋用水** 汽鍋用水，必須無損於鐵，且不生鍋皮者。游離之酸類、脂肪類、硫化氫等存於水中，則鐵易被侵。又溶於水中之氧，易與鐵化合而生銹。尤以食鹽等存在時，氧化作用更速。故此等雜質，必須盡除。

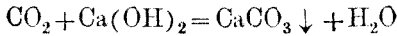
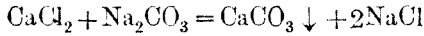
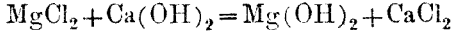
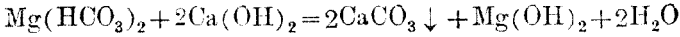
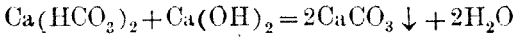
又水中含鈣、鎂之酸性碳酸鹽及硫酸鹽與矽酸等時，易生鍋皮。鍋皮為熱之不良導體，足使燃料耗損，且有使汽鍋爆裂之虞。故作汽鍋用者，必須軟水，如為硬水時，宜適當處理，使之軟化。

2. **硬水之軟化法** 暫硬水，即含鈣、鎂等之酸性碳酸鹽之水，祇須沸煮，則皆成碳酸鹽而沉澱。

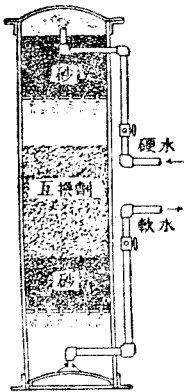


然永硬水，即含鈣、鎂等之硫酸鹽等之水，不因此而生沉澱，故須用蘇打石灰法 (sodalime process) 與互換劑法 (permutite process)。

(一) **蘇打石灰法** 法加消石灰與碳酸鈉，使鈣、鎂之酸性碳酸鹽與硫酸鹽等鹽類與碳酸氣等沉澱而去，以化學方程式示之如次。

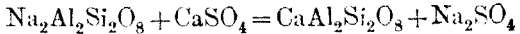


水中雜質，如僅為鈣、鎂之硫酸鹽時，則用碳酸鈉，已能收效，又僅為此等之酸性碳酸鹽時，則用消石灰，已足軟化，惟一般水中雜質，成分非僅一種，故必兩者並用。

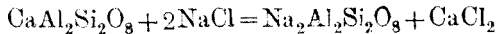


第五圖  
互換劑濾水裝置

(二) 互換劑法(Permutite process) 此法用根據干斯(Gans)氏之研究所創製之互換劑。互換劑用矽酸鋁鈉  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ，當含鈣鹽或鎂鹽之水下注時則鈉與鈣、鎂取代，而成為鈣互換體與鎂互換體。



互換劑漸失效力時，可令與食鹽水作用復能恢復。



其裝置為一圓筒，上下兩底，各鋪砂礫，中間填以互換劑，硬水自上下注，即能軟化。互換劑成鈣互換體或鎂互換體後，作用漸衰，則暫停操作，以10%之食鹽水，自下方上灌。約經S—10小時，即復成鈉互換體，用水滌之，可操作如初，故可連續使用。



3. **工業用水** 水於化學工業,或為主要原料,或為補助原料,用途頗廣,如釀造、染色、製紙、製絲、製糖、製澱粉、製革、製膠、與照相軟片等製造工業皆需用之。

因工業之種類與用途不同,故所需水質亦異。例如釀造麥酒所用之水,須含適量之硫酸鈣,使發酵作用加速,若純用軟水,反為不利。是以飲料水與工業用水,性質不同,惟大體言之,良好之飲料水多可為良好之工業用水。

## 第二篇 酸鹼工業

工業上重要之酸爲硫酸、硝酸、鹽酸、醋酸等，製造此等酸類之工業，稱爲酸工業。反之，製造氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、碳酸鉀、漂白粉等與鹼類有關之工業，稱爲鹼工業。

鹼工業中，以食鹽成分中之鈉及氯爲原料者，最爲重要，故關於電解食鹽之化學工業，有特稱爲鹼工業者。

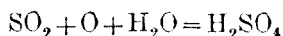
### 第一章 硫酸工業

1. 沿革 硫酸製造，由來已古，傳公元 8 世紀時，阿刺伯人名該柏(Geber)者，始燒明礬，以製硫酸。後至 15 世紀，用硫黃與硝石製之。1746 年羅巴克(Roebuck)氏造小型之鉛室，1827 年給呂薩克(Gay Lussac)氏造給呂薩克塔，1859 年格拉弗(Glover)氏造格拉弗塔，至是鉛室硫酸製造之形式始備。

然至 19 世紀後葉，染料、爆藥等製造漸盛，因之高濃度硫酸與發烟硫酸之需要漸切。幸 1875 年有文克來(Winkler)氏者，發表其研究公報，謂將燃燒硫化鐵所生之亞硫酸通過加熱之鉛綿可成硫酸，於是研究之者漸盛，於 1898 年有巴提什(Badische)公司之職員克尼什(Knightsch)等終能用上述方法，施之工業。爾後進步甚速，惟對於從

來之鉛室法並無若何威脅，兩法各具特長，沿襲至今。

2. **製法之種類** 亞硫酸  $\text{SO}_2$  與氧化合，成硫酸後，被水吸收，即成硫酸，以式示之如次。

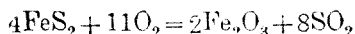


然亞硫酸與空中之氧化合殊為遲緩，為促進其反應起見，用氮之氧化物或鉑等為催化劑。用前者稱為鉛室法，用後者稱為接觸法。

3. **原料** 製亞硫酸之主要原料為硫黃與黃鐵礦。精製之硫黃最佳，惟用為原料，殊嫌價昂，故用土硫黃。土硫黃中含硫黃約 30—40%。

黃鐵礦  $\text{FeS}_2$  之純者含硫黃 53%，為重金屬硫化物中，硫之含量最大者。然天產者常混有鉛、鋅、銅、砷、碲、鉍等，故硫之含量，通常為 43—48%。硫酸製造之原料，普通擇含硫 37% 以上者。

燃黃鐵礦時，即起上述變化而生  $\text{SO}_2$ 。

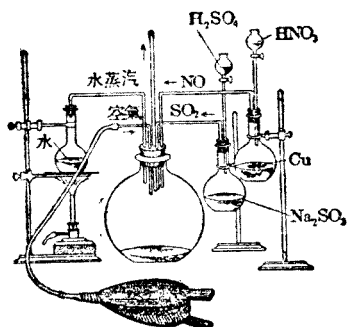
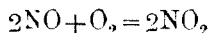
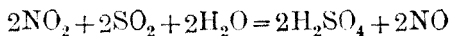
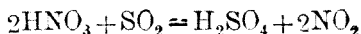


此外亦可用閃鋅礦  $\text{ZnS}$ ，磁硫鐵礦  $\text{Fe}_6\text{S}_7$ ，方鉛礦  $\text{PbS}$ ，又製煤氣時，自淨化裝置所得之廢氧化鐵等，亦可用為原料。廢氧化鐵成自硫黃、氫氧化鐵、硫化物、鋸屑及有機物等，其中硫黃含量，約在 20—80% 之間。英法等國利用之者不少。

### 第一節 鉛室法

1. **鉛室法概說** 鉛室法之作用，一言之，即將亞硫酸、空氣、氮之氧化物、水沫及空氣等，導入鉛室，使之化合。此時所起反應，頗為

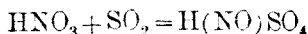
複雜，而主要反應，有如下式。



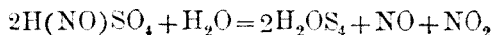
第六圖 實驗室內製造硫酸的裝置

即二氧化氮  $\text{NO}_2$  使  $\text{SO}_2$  氧化後，自身被還原，成一氧化氮  $\text{NO}$ ，一氧化氮與空中之氧化合，復成二氧化氮。此作用反覆不輟，故一氧化氮可視為一種催化劑。

行上述反應時，如水沫之供給不足，則生一種白色晶體，名為鉛室結晶  $\text{H}(\text{NO})\text{SO}_4$ ，是以又有下說，謂

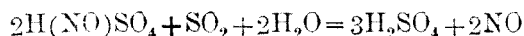
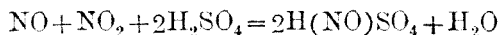
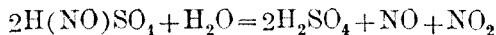
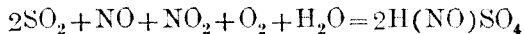


此物遇水沫時，即變為硫酸。



而  $\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{H}(\text{NO})\text{SO}_4$

因之於鉛室，給呂薩克塔，格拉弗塔所起之反應，當如次式。



} 鉛室

給呂薩克塔

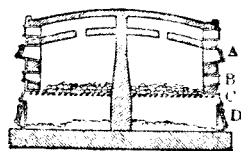
格拉弗塔

惟氧化氮為催化劑一點，則二說俱同。

本法之主要裝置為燒礦爐、除塵室、氮之氧化物發生裝置、格拉弗塔、鉛室、給呂薩克塔、通風及氧之循環裝置、精製裝置、濃縮裝置等。

2. 燒礦爐 破黃鐵礦或土硫黃為栗大乃至鷄卵大之塊礦，置塊礦爐中燒之，其碎為粉狀者，則置粉礦爐中燒之。

塊礦爐中有可以旋轉之火格，礦石自A口加入，散鋪格上，格之間隙中有空氣上昇，以助燃燒。欲移去格上之殘餘礦塊，可旋轉火格，達 $45^\circ$ ，令間隙增大，自能下落。次自A口，添加塊礦，因格上留有赤熱狀之礦石，故可繼續燃燒。

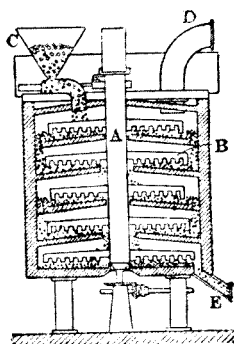


第七圖 塊礦爐

A. 加料口 B. 攪拌口  
C. 火格子迴轉口 D. 灰出口

氣體則集於上部煙道，經除塵室，而通入格拉弗塔中。

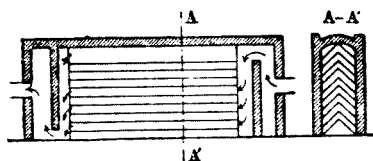
粉礦爐本用人工操作者，今幾悉改為自動操作之機械爐矣。圖



第八圖 粉礦爐

示者是其一種，其構造如次。耐火磚上，置一外圍鐵板之直立圓筒，筒內設棚板數重，板成水平，或稍傾歛，中心A部為一鑄鐵製中空之直立主軸，可以迴轉，軸上裝有齒板B，用以攪拌。粉礦經漏斗C不絕下落，經B攪拌，依次移向下板。此時空氣由下方上竄，使粉灼然，所生 $SO_2$ ，則由D部逸出，入除塵室中。餘下殘滓，則自E口拋出。

3. 除塵室 所生氣體中，多雜有礦塵不少。除之之法，或(1)



第九圖 除塵室  
左 直軸截面 右 A-A' 截面

單由冷卻而使下降，或(2)使以遲緩之速度(每秒 1—15 m)，通過較大之氣道而使下落，或(3)通過圖示之傾斜鋼板而使沉降。欲令礦塵除盡，用石綿、玻璃綿、礦滓絨等製成隔層而令氣體濾過之，或用

柯脫雷爾氏電力除塵裝置(Cottrell precipitator)。

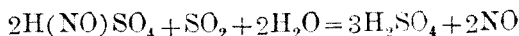
4. 氮之氧化物發生裝置 燃燒爐與格拉弗塔之間，插以硝石爐，其中置智利硝石與濃硫酸，因受所生氣體之熱而分解，遂生硝酸酐，送入格拉弗塔。輒近有使氮氧化以製硝酸或一氧化氮之法，採用者日多。

5. 格拉弗塔 格拉弗塔為一圓形或角形之塔，支以木柱或鋼柱，塔外套以厚鉛板筒，其間嵌以由熔岩或耐酸磚所製成之壁，內部則填充耐酸磚或石英塊，其大小約當鉛室之 25—3%。

此塔之作用在使(1)含硝硫酸脫硝 (2)稀薄硫酸濃縮，(3)燒礦氣體冷卻，(4)生成硫酸等。由燒礦爐發生之亞硫酸酐與由氮之氧化物發生裝置所生之氮之氧化物，具有 300—500° 之高溫，送入塔下後，向上昇騰。而塔之上部有槽，內貯由給呂薩克塔而來之含氮的氧化物之硫酸，並貯由鉛室而來之稀薄鉛室硫酸，此二酸混合而下滴。此時前述具高溫之上昇氣體中所含之亞硫酸酐與下滴之酸中所含氮之氧化物作用遂成硫酸。且因受上昇氣體之熱，故水分逸散，濃縮而集

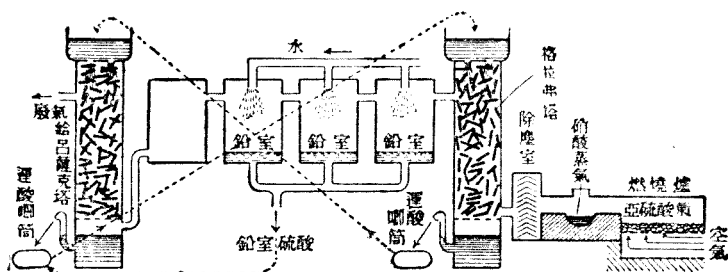
注下方。是稱為格拉弗塔硫酸，其濃度為75—80%，亞硫酸之氧化即硫酸之生成，多於此塔內反應，約當全系所成硫酸之10—20%。

據龍格(Lunge)氏等之說，謂此塔內之脫硝作用，由給呂薩克塔所生之鉛室硫酸與亞硫酸及水之間，起次述反應而生硫酸。



爲使此塔所生氣體適合鉛室內之反應，須減低其溫度至 $59^\circ$ 以下。

6. **鉛室** 鉛室爲張鉛板之空室，多成長方形或圓筒形。普通室數約2—4，除最後一室外，各室皆置噴霧器，令適量之水，散爲霧狀，噴出於各室內。爲觀測鉛室內之溫度，各處俱置溫度計。此外，在鉛室之外側，設有檢酸臺之裝置，鉛室內之酸，自然溜集圓筒，由其中所置比重計，可知酸之濃度。



第一〇圖 製造鉛室硫酸之裝置

由格拉弗塔而來之混合氣體，順次通過鉛室，逐次反應，生成硫酸而向下溜聚。是謂鉛室硫酸(Chamber acid)，含硫酸60—65%。其一部在格拉弗塔內，經濃縮後，成所謂格拉弗塔硫酸。

氣體通過鉛室後，其中含亞硫酸在 0.1% 以下，當出口時，溫度猶較室外空氣約高 10—20°。

7. **給呂薩克塔** 構造與格拉弗塔略同，大小約當鉛室之 1—10%。鉛室內之氣體，於反應終結後，經迂回之通道，再被冷卻，通入此塔，同時塔內，有冷濃之格拉弗塔硫酸，自上下滴，吸收氣體中之氮，成所謂含硝硫酸，而送入格拉弗塔。由給呂薩克塔逸出之氣體，通常含氧 4—6%，含氮 94—96%。

8. **通風裝置與酸循環裝置** 鉛室內之通風，用硬鉛製低壓通風器，其位置或在爐與格拉弗塔之間或在格拉弗塔與鉛室之間，或插於最終鉛室與給呂薩克塔之間。

酸之循環裝置，用由耐酸合金造成之唧筒，其作用在將格拉弗塔硫酸運入給呂薩克塔之上部，並將給呂薩克塔中生成之硫酸與鉛室硫酸之一部輸入格拉弗塔之上部。

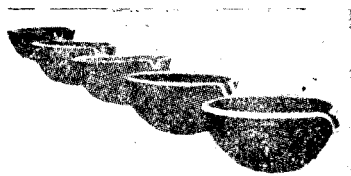
9. **精製裝置** 鉛室硫酸雖含原礦、硝石及由各種裝置而生之雜質，惟無大礙。如鉛等，若硫酸適當稀薄時自成沉澱。（7N 左右最宜）。鐵質等當硫酸濃縮時，成赤色晶體分出。應注意者， $As_2O_3$ ， $As_2O_5$ ，雖含量極微，時或達 0.1%。硫酸之最大用途，厥為製過磷酸石灰與硫酸銨，供此用時，雖含砷無妨，惟用於食料品工業，則砷必淨除。

硫酸由用硫黃為原料製成或由接觸法造成者，皆不含砷，惟雖用鉛室法，若除塵裝置或濾過裝置能完美無疵，則所得硫酸幾亦不含砷。若既已含砷時，可沖淡之至 65%，由鉛製之塔上下注，同時通入



硫化氫使由下上昇，中途相遇，則砷成硫化砷  $As_2S_3$  或  $As_2S_5$  而沉澱，復通過砂之濾過器以淨除之。砷以外，如鉛、錫、銅、鉍等，亦同成沉澱而去。

10. 濃縮裝置 鉛室硫酸約含硫酸 60—65%，故欲得強硫酸時，必濃縮之。其法不一，卡斯開德式(Cascade system)濃縮法，是其一種，法取多數容器，列如梯階，硫酸自上流下，而火焰與熱空氣則自下上送以濃縮之。硫酸稀薄時，容器可用鉛皿，惟濃度漸增，則須用特製之蒸發皿。蒸發皿從來多用陶器、熔融石英器，或鉑製器等，近則多由耐酸合金製成。



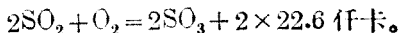
第一圖 卡斯開德式的濃縮裝置

11. 塔式硫酸製造法 此法僅用格拉弗塔及給呂薩克塔，目的在儘量縮小鉛室之容積。

普通實用者為奧浦耳式，塔有六層，初三層應用格拉弗塔之原理，為硫酸製造塔，後三層利用給呂薩克塔之作用為吸收塔。第一層與第六層，第二層與第五層，第三層與第四層間，各使硫酸循環，其生成之酸，溜集後送入第一塔，使脫硝及濃縮而成為製品。

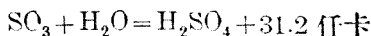
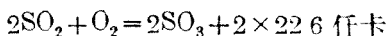
## 第二節 接觸法

1. 接觸法概說 亞硫酸與氧，於常溫時幾無反應，惟藉鉑催化，加熱至  $200^{\circ}$  時，漸起反應，同時發生多量之熱。



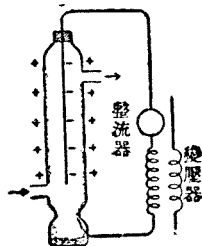
至 400—450° 間，既完全反應，惟溫度過高時，則反應逆轉，所生之  $SO_3$ ，復分解而為  $SO_2$  與  $O_2$ 。

是以接觸法，即令  $SO_2$  與空氣混和，經洗淨後，加熱至 400—500° 導入有鉑綿之接觸室中，化合成  $SO_3$  後，使吸收於硫酸內。

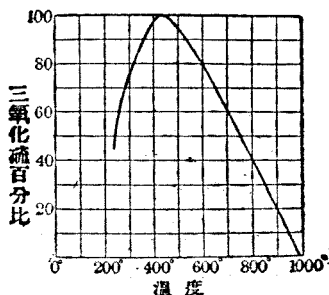


此法之主要裝置為：(1)燒磺爐，(2)除塵室，(3)氣體淨化裝置，(4)接觸室，(5)吸收裝置等。

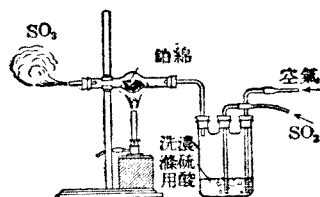
2. 燒磺爐 用與鉛室法相同之原料及方法以製  $SO_2$ 。然以黃鐵礦等硫化金屬為原料時，所生  $SO_2$  中，含礦塵、砷、硫黃、硒、碲、銻與鹵素等，含量不多，或至甚微，但有害鉑之催



第一四圖 柯脫雷爾電力除塵裝置



第一二圖 二氧化硫與氧的化合  
上圖表示將兩者，依方程式所示之比率混合，用鉑綿為催化劑時，所生  $SO_3$  之量與溫度的關係。



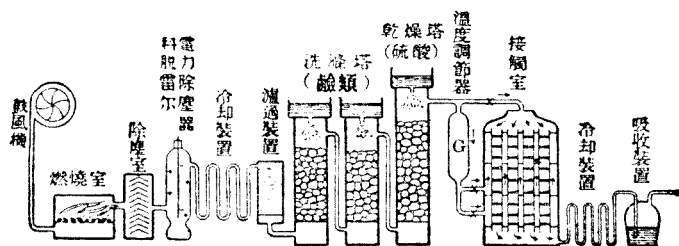
第一三圖 三氧化硫的製法

化作用，故必於次述除塵室及氣體淨化裝置中以淨除之。

2. 除塵室 大室之內壁係耐酸磚砌成，中隔以傾斜之鋼板，與前述者相似。惟近則多用柯脫雷爾電力除塵裝置。此裝置之原理如下。浮游空氣中之塵埃，恆帶電荷，故氣體通過

高壓之電場時，則其中塵埃微粒，投向與其帶電相反之電極而中和。今如圖示，一金屬圓筒，中央垂一金屬製之針，外來之交流電，通過變壓器後，電壓加高，復經整流器後，成數萬伏特電壓之直流電，今中央之針為陰極，而圓筒為陽極，則電子自針飛向筒壁，起所謂電風。因之帶陰電之塵埃，於圓筒之內壁中和，帶陽電之塵埃，與電風即電子衝突而中和，故下沉於筒底。

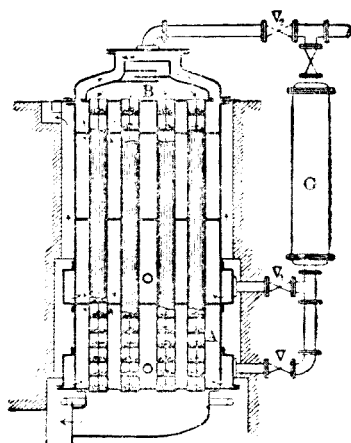
4. 氣體淨化裝置 氣體經除塵室後，通過經水冷卻之連續直立管，以減低氣體溫度，更令透過濾過裝置，裝置內填以冶金用炭、石英塊等，或充以鹽基性磺浮或砂等，藉此機械方法，以除去霧狀或細粉狀之雜質。次通過內貯稀硫酸或稀鹼類之洗滌塔，使之淨化，然後通入硫酸乾燥塔中，塔上有強硫酸下滴，以去其水分，至是復通過溫度調節器而入接觸室。



第一五圖 製造接觸硫酸之裝置

5. 接觸室 此室為本工業之主要部分，如圖示者為巴提什法。室中有催化劑管四，管內裝耐酸性有孔板。有孔板之間隙，輕填以具有鉑粉10%之鉑綿，務使不礙氣體之通過。送入之 $\text{SO}_2$ 與空氣中之氧，於此經鉑之催化作用，成為 $\text{SO}_3$ 。然此為發熱反應，已如前述，致

溫度漸高，有反應逆轉之虞，故必須有調節溫度之裝置。因此送入之氣體，先通過溫度調節器 G，復經 V 而入接觸室之底部 A，沿催化劑管之周圍上升，使催化劑管冷卻，得適於其反應之溫度而入催化劑管之上部。此時催化劑管之上部，恐防過熱，於必要時，由  $V_1$  及  $V_2$  供給冷氣體，使溫度常保於  $400-450^\circ$  之間。



第一六圖 巴提什法接觸室

6. 吸收裝置 出自接觸室之氣體，經熱交換器後，溫度約  $260^\circ$ ，更通過澆以冷水之多數直立鐵管以冷卻之，始送入吸收器。吸收劑用水或稀硫酸時，則硫酸散為霧狀，不易溜聚。最佳之吸收劑，為濃度約 98.5% 之硫酸，若常保此濃度，則吸收作用可以完全且易於進行。

吸收器用銅或鑄鐵製之直立塔，內壁以耐酸磚砌成，其中滿填石英，令氣體由下上升，而硫酸由上下滴，或吸收器中盛以硫酸，使氣體通過其中，發為氣泡而出。若是則得發烟硫酸。如所需濃度較低者，可導入沖淡配合槽中，用水或稀硫酸以沖淡之。

7. 鉑以外之催化劑 燒硫酸亞鐵  $FeSO_4$  得三氧化二鐵  $Fe_2O_3$  用代鉑為催化劑，工業上多採用之。三氧化二鐵之催化作用，於  $600-700^\circ$  始盛，溫度較鉑為高，故  $SO_2$  之氧化，不若用鉑時之完全。

普通用三氧化二鐵爲催化劑時， $\text{SO}_2$  之氧化，而爲  $\text{SO}_3$  者約 67%，其殘餘者，仍用鉑爲催化劑，以完全氧化之。

最近知五氧化二鉬  $\text{V}_2\text{O}_5$ ，若用爲催化劑，不如鉑之易受毒，不惟價廉，且氧化效力極佳，是大可注意者。

8. 硫酸之用途 硫酸主用於製過磷酸石灰、硫酸銨等肥料，用於此途者約占全生產額之 80%。至其他化學工業，如硫酸鈉、鹽酸、硝酸、磷酸、氫氟酸、硼酸、鉻酸、檸檬酸、醋酸、草酸、酒石酸及各種硫酸鹽類、過氧化氫之製造等皆用之。此外製羊皮紙、澱粉糖化、染色、皮革等工業，亦需用之。又用於冶金者，如銅、鎳、鈷等之精製，及洗滌錫、鋅等鍍金用之鐵板等。又用以製各種爆藥，染料之中間體，石油及石蠟、礦油之精製，及氣體之乾燥劑等。

## 第二章 硝酸工業

1. 沿革 埃及古代，已製硝酸，近由木乃伊之研究推論而知，惟其製法，迄今不明。泊八世紀時，該柏氏用硝石、硫酸銅及明礬以製硝酸，至 17 世紀格勞柏(Glauber)氏加硫酸於硝石後蒸餾以製之。入今世紀後，柏克蘭(Birkeland)氏及歐特(Eyde)氏創電弧法，直接由空中之氮與氧以製硝酸，惟因電力的效率不高，故設廠之地，遂被限定。時氮石灰工業大成，工業上遂由此製氨，復氧化而成硝酸。世界大戰時，哈柏氏完成氨之合成法，而硝酸工業，更見進展。

2. 製法之種類 硝酸之製法有數種，(1)加濃硫酸於智利硝石使之加熱分解，(2)由空中之氧，以使氨氧化之法，(3)用電弧使空中

之氮與氧化合之法。

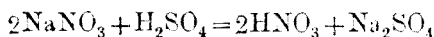
### 第一節 由智利硝石以製硝酸法

1. **智利硝石** 智利硝石於南美之智利、秘魯與玻利維亞等地天然產出，其埋藏量於本世紀初，預料僅可供給 30—40 年之用，惟根據 1914—1919 年之平均產出額以推算之，推定今後 300 年中，可以供給不匱。

其成因為動植物埋壓於含食鹽與石灰之地中，受細菌之作用而分解，被水浸出，堆積為層，乃成礦藏。

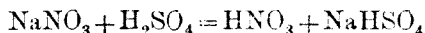
原礦稱為加利許 (Caliche)，主成分  $\text{NaNO}_3$  外，含  $\text{NaCl}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{MgSO}_4$ 、 $\text{KNO}_3$  及少量之  $\text{NaClO}_3$ 、 $\text{NaIO}_3$  等。加利許之優者，含  $\text{NaNO}_3$  40—50%，劣者含 25—40%。精製之法，碎加利許為直徑 5 cm 之塊，置於具有加熱蒸汽管之鐵製箱中，加水而熱之。與硝石混雜之土砂，遂沉澱箱底。浸出之液，流入多數結晶器中，冷後生  $\text{NaNO}_3$  之晶體。由此所得者，含 95% 之  $\text{NaNO}_3$  及 1—2% 之  $\text{NaCl}$ 。智利硝石之 80% 用為肥料，其他用於硝酸、硫酸、硝石之製造工業等。

2. **硝酸氣之發生裝置** 耐酸甌中，置智利硝石與濃硫酸而熱之，則起



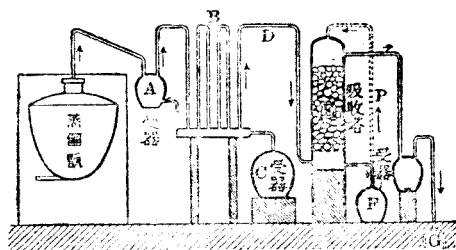
之反應而生硝酸，惟如溫度過高，則一部分硝酸受熱分解，而發生二氧化氮  $\text{NO}_2$ ，不獨所製出之硝酸有發烟性，且硫酸鈉  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  固化後

不易由蒸餾瓶內取出。是以實際操作時，常加過量之硫酸，於  $150^{\circ}$  以下熱之，使起次式反應。此時所生之酸性硫酸鈉  $\text{NaHSO}_4$  即易取出。



所用硫酸之濃度因所需硝酸之濃度而異，大約所需硝酸，比重在 1.35—1.4 間者，則用 80% 之格拉弗塔硫酸已足。若欲濃度更大，比重在 1.5 以上者，則用商用濃硫酸，即含硫酸 98.5% 者，並須豫將智利硝石熔融，以去其水分。

3. **冷凝裝置** 由瓶中發出之硝酸氣體，導入受器 A 而冷凝之。未冷凝之硝酸氣，通入經水冷卻之管 B，使凝結後，經底部導管，流入受器 C 中。其猶未凝結者，則經 D 而入吸收塔中。



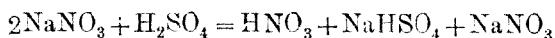
第一七圖 製造硝酸之裝置

4. **吸收塔** 通入吸收塔之硝酸氣，為自塔上下流之稀硝酸所吸收。而集於塔底之稀硝酸，更藉唧筒之力，上昇 P 管，返入塔上，再向下流，如此反覆行之，自能濃縮。

5. **硝酸之濃縮** 製造硝酸時，雖儘量使之濃縮，惟亦生成若干稀硝酸，是乃無可避免者。欲使稀硝酸濃縮，常用濃硫酸為乾燥劑。

即加濃硫酸於稀硝酸中而熱之，餾出之硝酸經冷凝後即成，或將甌中發生之硝酸氣導入有濃硫酸下滴之塔中以乾燥之。

6. 發烟硝酸 發赤煙之所謂發烟硝酸(fuming nitric acid)乃溶有  $\text{NO}_2$  之濃硝酸。工業上之製法，將智利硝石與濃硫酸以 2 克分子對 1 克分子之比率相和，共置甌中，於  $130-135^\circ$  間熱之，先蒸餾所生無色硝酸。



其殘留者，於更高之溫度熱之，則分解如次式。



此時所生之  $\text{NO}_2$  為前餾出之硝酸所吸收，即成發烟硝酸。此發烟硝酸約含 4% 之  $\text{NO}_2$ 。

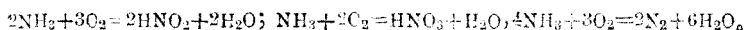
發烟硝酸之比重約為 1.4—1.5，其氧化力與腐蝕力，遠較其同比重之純濃硝酸為強。

## 第二節 由氨之氧化以製硝酸法

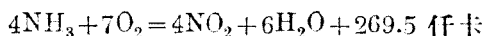
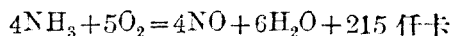
1. 氨之氧化 1800 年左右，即有使氨氧化以製硝酸或硝酸鹽之研究，俟後俄斯特華爾特(Ostward)氏及布勞爾(Brauer)氏加以詳細而定量的研究，遂使此法工業化。

氨與 10—12 倍容積之空氣相混，通過熱至數百度之鉑網，主起次式反應，生  $\text{NO}$ ， $\text{NO}_2$  及水等①。

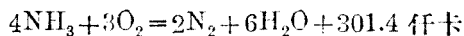
①氨與氧於有催化劑時化合，除能起上列反應外，尚可引起以下的各種反應，故實際上實極複雜。







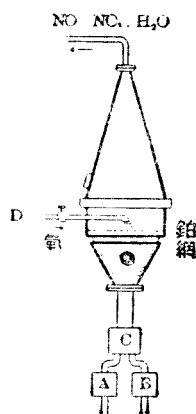
此時之氮，若與純氧相混，則此混合氣體，即不着火，亦起燃燒，生氮及水，而氮幾損失殆盡。



但其速度遠較其單獨燃燒時之焰速為大，當混合氣體觸於催化劑時，即不生焰，然發高熱，能使鉑網熔融。故此時必須研究以何種方法可減煞其反應熱或冷卻其反應熱。是以如前述，不混以純氧而混以 10—12 倍容積之空氣，使其中之氮，作為冷劑，實為必要。

又混合氣體與鉑網接觸較久，則如前述，生游離之氮，致氮受耗損，故氣體通過鉑網之速度，實應注意。普通氮與空氣之混合氣體以 1—5 m 之速度與催化劑接觸，時間不過  $\frac{1}{100}$  秒。

2. 氧化裝置 改善俄斯特華爾特法者為夫朗克卡羅 (Frank-Caro) 法。圖示者是其主要部分。氮與空氣，各通過濾過器 A、B 而入 C 室，於此勻和後，導入氧化室中。氧化室為金屬圓筒，由耐酸合金製成，其中鉑網，一平方釐米約有網目 3000。D 部為氮之導管，於作業開始時，使網加熱之用，當氮焰使網之一部赤熱時，則反應擴展，及於全網。氮之接觸氧化之溫度最適宜者，據云保持網溫於  $850^\circ$ ，則效能可及 90%。但實際工業上則使鉑網保持  $600^\circ$  左右，使生反應。



第一八圖

生成之氣體於冷卻室冷卻後，送入氧化吸收塔之下部。氧化吸收塔為高塔數箇，俱由耐酸合金製成。由塔上滴下之水或稀硝酸，吸收二氧化氮，即成 50—55% 左右之硝酸。

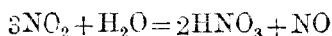
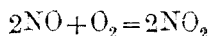
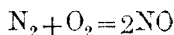
此法所用之氮，除用原價較廉之純粹合成氮外，可用煤氣製造時所得之氮。惟用後者時，必先行精製，否則有害於催化劑。

又催化劑若用純鉑，則經高溫，易於軟化，故加銻 10%。賤金屬中可供催化劑用者，為氧化鐵中加 5% 之氧化鉍所成之合金，反應時之溫度約為 800°，氧化率約為 80%。

### 第三節 由電弧法以製硝酸法

1. 電弧法概說 用電弧法由空氣製成硝酸或硝酸鹽之工業，係 1905 年挪威人柏克蘭氏及歐特氏所發明。其後德人射恩赫爾 (Selöherr) 氏及奧人保林 (Bauling) 氏各創新法，互具特長，工業上曾採用之。然此法所耗電力頗大，即如挪威，電力最賤者，猶已次第廢棄改用合成氮以製之。故此法於工業上已成過去，惟為固定空中的氮之一法而稱著於世，今述其要點如次。

空氣中行高壓放電時，一小部之氮與氧化合而成  $\text{NO}$ 。次更與空氣中過剩之氧化合，成為  $\text{NO}_2$ ，更被水吸收，即為硝酸。此時所起之化學變化，如次式所示。



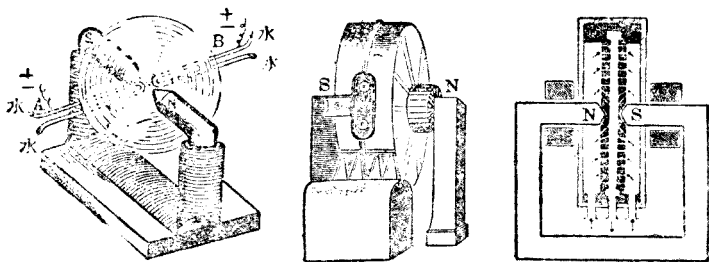
此工業之要點，在能使氧、氮化合以製多量之 NO。如右表所示，欲使 NO 之百分率增加，則必需高溫。

2. 工業的裝置 下圖為柏克蘭及歐特氏之設計，其電極為長 6 m. 徑 4 cm. 之銅管，曲成 U 字形，內部有水循環，以冷卻之。電極間之距離約保持在 8 mm，通以 500 伏特，50 週之高壓交流電，即成電弧，

又置一強磁鐵 NS，與之成直角，則火花交替向上下發射(根據佛來銘左手定則)如圖所示，生圓板狀之火花，約得  $\pm 200^\circ$  之高溫。此機外

氧化氮之生成量與溫度之關係

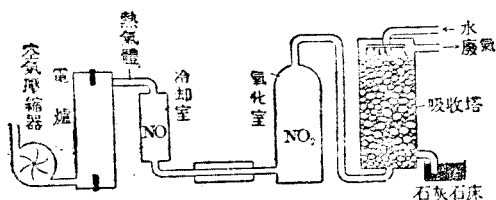
柏克蘭及歐特法 $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$		
溫度	$N_2 + O_2\%$	$2NO\%$
1500	$99\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$
1930	99	1
2300	98	2
3000	95	5



第一九圖 柏克蘭歐特式電爐

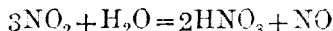
圍，包以耐熱性爐，空氣送入時，則氮與氧之一部，化合而為 NO，其熱量為纔入爐之空氣所冷卻，約得  $800-1000^\circ$ 。次利用此熱，以燒汽罐，或以煮硝酸鹽溶液。因是溫度降至  $200^\circ$ ，更通過冷水冷卻器後，減至  $50^\circ$ ，始送入氧化室中，則氧與 NO 化合，成為  $NO_2$ 。  $NO_2$  送入吸收塔，與水作用，成為硝酸。吸收塔由花崗石或砂岩造成，內部

填以燧石、石英等耐酸物質，普通約有數箇，互相連結。



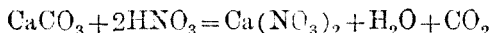
第二〇圖 以電弧法製造硝酸之裝置

最後塔中，注以水滴，使吸收  $\text{NO}_2$ ，流出之酸，向前逆進，與  $\text{NO}_2$  之進行方向適反，挨次由下塔滴下，至最後出口之塔，所遇  $\text{NO}_2$  最濃，所得硝酸之濃度，約達 50%。水吸收  $\text{NO}_2$  之主要反應如次。



由第一塔所得硝酸之濃度雖達 50%，惟其餘塔中， $\text{NO}_2$  之濃度較小，故硝酸之濃度亦低，約 40%。

於諾脫登所製硝酸，大部皆與石灰石作用，以製硝酸鈣。



斯稱為挪威硝石，用為肥料，必要時得加硫酸，仍能分解為硝酸。

3. 硝酸之用途 硝酸為工業上及軍事上所不可缺者，其稀薄者用以製硝酸鹽如硝酸銀等，又用以腐蝕鐵或銅板，並作金屬之溶劑，其濃厚者多量用於染料，硝基火藥（硝化纖維，硝化甘油，硝基苯甲烷，苦味酸、硝基萘）雷酸汞、賽璐珞、膠棉等製造。又用為硫酸製造之氧化劑，並用於由磷製造磷酸，由醣類以製草酸等工業。

### 第三章 鹽酸工業

1. **沿革** 相傳 15 世紀時，有名發楞泰那斯 (Valentinus) 者，始蒸餾食鹽與硫酸鐵以製鹽酸，惟知更早時，已有使用鹽酸者。鹽酸由食鹽及硫酸而製成之法，實創自 17 世紀之格勞柏 (Glauber) 氏。此法於今日工業上，鹽酸並非其主要目的，惟為製造硫酸鈉之副產而已。

2. **製法之種類** 鹽酸之製造法有：(1) 用硫酸以分解食鹽法，(2) 合成法。

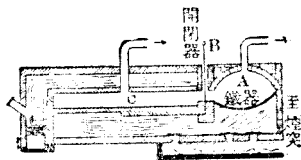
#### 第一節 由分解食鹽以製鹽酸法

1. **氯化氫發生爐** 食鹽與硫酸作用時，因溫度高低不同而反應遂異。



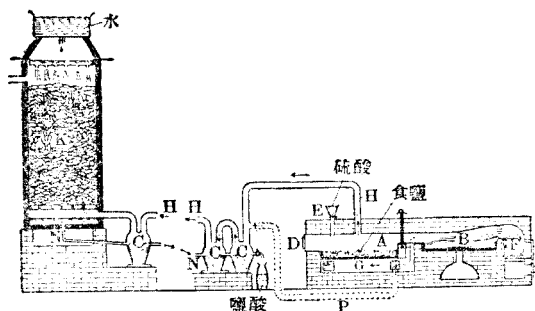
即溫度低時，起(1)式反應，溫度高時，起(2)式反應，惟工業上操作時，無明確界限，在溫度較低之鐵鍋內起(1)式反應及(2)式反應之一部，其反應總量，為全體之 60—70%，(2)式反應之殘部，更於墨富爾爐 (Muffl) furnace) 中完成之。

右圖為氯化氫發生爐。圖中 A 為鐵鍋，其上壁拱門，為氯化氫之出口。今鐵鍋中，加以適量之食鹽硫酸而熱之，俟(1)之反應將終，啟開閉器 B，使



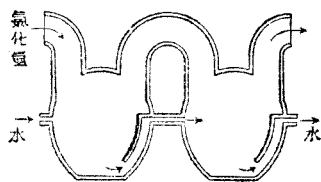
第二一圖 氯化氫發生爐(墨富爾)

內容物移入墨富爾爐 C 之底，而以鐵筲抓平之。供墨富爾爐之熱，由燃煤而得，所生熱氣，先騰昇爐之上部，次分為二份，擴散於爐之下部及兩側，使完成(2)之反應。由此所得之氯化氫，送入逆流吸收塔中。

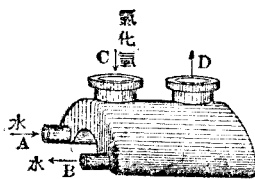


第二二圖 製造鹽酸之裝置

2. 逆流吸收器 如圖所示之耐酸陶器數十箇，列如梯階，來自吸收塔 K 之稀薄鹽酸，自左上向右下下流，而氯化氫則自右下向左上上升，相遇後漸被吸收。吸收器之最佳者為塞拉利阿斯 (Cellarius) 式。此式氯化氫由 C 入而由 D 出，吸收用之水則由 A 入而由 B 出。冷卻面較從來所用者為大，氣體觸於冷壁，沿壁而流，易於吸收。此種吸收器，有多箇連結而成。



第二三圖 氯化氫吸收器

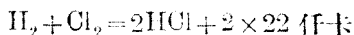


第二四圖 塞拉利阿斯式吸收器

3. 吸收塔 氯化氫大部為吸收器中之水所吸收，少量殘留者，通入填有焦煤及耐酸磚等之吸收塔中，塔上有水下滴，以完全吸收之。

## 第二節 合成鹽酸及其他製法

1. 合成鹽酸 電解食鹽以製 NaOH 之際，所得副產  $\text{Cl}_2$  及  $\text{H}_2$ ，使之直接化合，生氯化氫，復被水吸收，即成鹽酸。

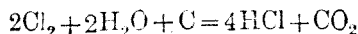


此為發熱反應，易起爆發，防止之法，可(1)混以不活性氣體(2)用過量之  $\text{H}_2$ (3)用大容積之燃燒室等。

其裝置為一鋼鐵製之大反應塔，內砌以磚，導入  $\text{Cl}_2$  及  $\text{H}_2$  時，兩者相遇，使之燃燒，或令  $\text{Cl}_2$  及  $\text{H}_2$  受 2 氣壓之壓力，而使通過有孔板以混和之，然後使觸於強熱之炭，則略起爆發而成氯化氫。反應溫度約為  $700^\circ$ ，於出口約得  $350-360^\circ$ 。

所生之氯化氫，送入由熔融石英造成之空氣冷却器，復令通過浸於水中之磁製旋管，使完全冷却，乃導入吸收裝置而被水吸收。應用此法，約得 38% 之鹽酸。

2. 其他製法 最近有使  $\text{Cl}_2$  與水蒸汽藉木炭或焦煤之助以製氯化氫之法。



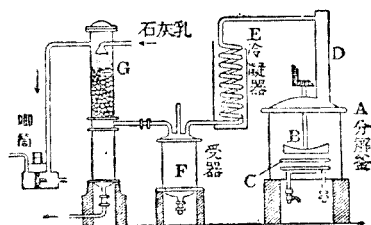
3. 鹽酸之用途 種種金屬之氯化物，骨炭之精製，清涼飲料，苯胺，二苯胺等染料之製造，金屬之鐳接等俱用之。晚近發達之味精

製造，使小麥中之蛋白質行水解作用時，其用量亦頗多。

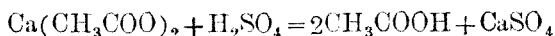
## 第四章 醋酸工業

醋酸(acetic acid)之製造，昔專用木材乾餾時所副產之醋酸鈣，加以強硫酸，於減壓下加熱乾餾以製之，是即所謂硫酸分解法。洎世界大戰時，丙酮及醋酸深苦不足，故圖用合成法，即以乙炔為原料，製成乙醛，復使之氧化而成醋酸之法，戰後德、法、意、瑞諸國，皆施之於工業。

1. 硫酸分解法 置醋酸鈣  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  於分解釜 A，加以適當之強硫酸，然後以迴旋攪拌器 B，勻和之。次藉真空唧筒 H，以減分解釜內之壓力，乃於底部加熱用旋管 C 中，通以水蒸汽而熱之，則起次式反應而生醋酸。



第二五圖 製造粗醋酸之裝置



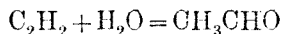
所生醋酸蒸汽，經 D 管而入冷凝器 E，液化後集於受器 F 中。此時醋酸蒸汽未經凝結者，上昇於吸收塔 G。G 塔內滿填焦煤，由上滴以石灰乳，醋酸蒸汽遇之，作用而成醋酸鈣。此復可用為原料，仍投入分解釜 A。

由此所得之醋酸，含種種有機雜質，故須置再製分餾釜中，分餾而精製之。

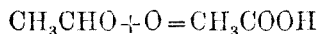
2. 合成法 用汞鹽之稀硫酸溶液為催化劑，而使乙炔及水化



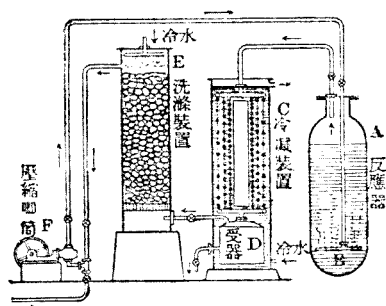
合，以成乙醛  $\text{CH}_3\text{CHO}$ 。



再氧化而成醋酸



(一)乙醛之合成 反應罐 A 中，注入 6% 之硫酸，約及全容積之  $\frac{3}{4}$  而止，熱至  $70^\circ$ ，加以氧化汞  $\text{HgO}$ ，然後通以乙炔，使由 B 管底部噴出。至溶液吸收乙炔之力漸衰時，復加以氧化汞，數次之後，得通入充量之乙炔。

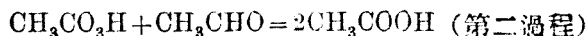
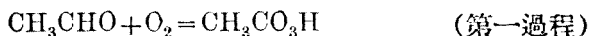


第二六圖 乙醛之合成裝置

此時所生之乙醛，與過剩之乙炔，同送入通以冷水之冷凝器 C 中，大部之乙醛液化後，貯於受器 D 中。次通入有冷水下滴之洗滌裝置 E 中，使殘餘之乙醛，悉溶解而去。最後所餘乙炔，可混入新乙炔中，藉唧筒 F 之力，壓入反應器中。

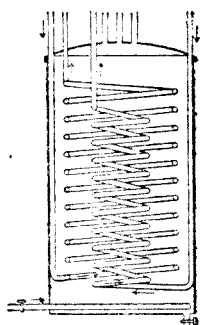
攝取所得溶液中，含有之乙醛，可通以水蒸汽，則乙醛被逐而出，至廢液中之水銀，亦可以法收回之。

(二)乙醛之氧化 乙醛之氧化，當係先成過醋酸(peracetic acid)次生醋酸。即



若反應僅止於第一過程，則成過醋酸。過醋酸性不安定，即無何等誘因，自能急劇分解，甚或發生爆炸。然過醋酸若遇用為催化劑之錳鹽，則立即分解無遺，故普通氧化器中，皆加以此種催化劑。

右圖為氧化器，普通由 5—6 縱列連結而成，氧化器內有旋管兩組。在外側者通以冷水，供冷卻用，在內側者通以溫水，供加熱用。器內先填以碎輕石，注加約 99.8% 之乙醛，復混以醋酸錳之醋酸溶液。然後送溫水於內側旋管中而熱之，使達 60° 最為適宜。因此反應為發熱反應，故不久即須停止加熱而通以冷水，使溫度常保於 60°。



反應約經 6—12 小時而畢，此時可得 90% 之醋酸。更導入蒸餾器而分餾之，則所得醋酸，約為 99%。

第二七圖 乙醛氧化器

3. 醋酸之用途 醋酸用於食醋之合成，工業上則用為染料、醫藥、香料等之合成原料。惟單用醋酸者較少，而醋酸鋁  $Al_2(C_2H_3O_2)_6$ ，醋酸鉛  $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O$ ，醋酸鈣  $Ca(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$ ，醋酸鉻  $Cr(C_2H_3O_2)_3$ ，醋酸亞鐵  $Fe(C_2H_3O_2)_2 \cdot 4H_2O$ ，醋酸銅  $Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot H_2O$ ，醋酸鈉  $NaC_2H_3O_2 \cdot 3H_2O$  等醋酸鹽類，醋酸酯，醋酐等，則用途較廣。尤以醋酐為製造醋酸纖維素塗料、醋酸纖維素人造絲時所不可缺之原料。又南洋羣島亦多量使用之，作為生橡皮液之凝固劑。

## 第五章 碳酸鈉工業

1. 沿革 古代埃及人之墳墓中已有玻璃發見，此人多知之。惟

玻璃製造時，非鹼金屬之碳酸鹽不成，據此考之，則古代人類，當已知利用鹼金屬之碳酸鹽矣。蓋蘇打天然析出於埃及蘇打湖，且發現於尼羅河及利俾阿 (Lybia) 沙漠，由此證論之，則上述推想，當大致不誤。

蘇打之名，係亞刺伯人該伯氏所定，後杜漢內爾 (Duhannal, 1736年) 氏始認為蘇打與某種食鹽之製成物相同。

18世紀末，歐洲之製造碳酸鈉，以用海草灰作原料為主，其最優者，厥為西班牙之巴利爾，此物由產於海岸之巴利拉 (Barilla) 而得，其大部皆輸入英法，用製肥皂。

然至18世紀後期，肥皂及玻璃之製造業，漸漸發展，因之碳酸鈉之需要遂增，天然產出者有供不應求之感。是以法國科學院，懸賞募集其製法，當選者為勒布隆 (Leblanc) 氏，1791年於巴黎郊外建設工場，時不幸法國革命猝起，遂休止焉。然此法於1823年傳入英國，遂於蘭卡郡 (Lancashire) 設廠，俟後此種工業，長足進展，掌握世界市場者，垂50年。

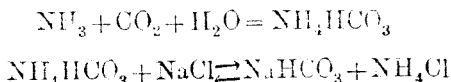
迨1861年比利時人索爾未 (Solvey) 氏，創氨鹼法以製造之，於1863年設廠開製。此法迥異於勒布隆法，不需用硫酸，副產品復可利用，品質既優，且較經濟。後因食鹽溶液之電解工業勃興，而勒布隆法，更見遜色，最近僅因玻璃製造原料中之碳酸鈉，可用硫酸鈉代替其一部分，及硫化鈉  $\text{Na}_2\text{S}$  係由硫酸鈉製造，故仍採用該法之前半部。

2. 製法之種類 碳酸鈉有二種。一為無色粉狀，稱為蘇打灰 (soda ash)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 。一為含結晶水之晶體，稱為洗濯蘇打或結晶蘇打

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。其製法有(1)氨鹼法,(2)電解法,(3)勒布隆法。然勒布隆法已為前二法所壓抑,既如上述,故於今日化學工業上,幾已失其價值,惟因於蘇打工業之歷史上頗著名,故仍簡述之。

### 第一節 氨鹼法(索爾未法)

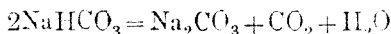
1. 氨鹼法概說 食鹽之濃溶液中通以  $\text{NH}_3$  及  $\text{CO}_2$  時,兩者與水反應,遂生碳酸氫銨  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 。碳酸氫銨更與食鹽作用,成碳酸氫鈉  $\text{NaHCO}_3$  與氯化銨  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 。後者為可逆反應。



惟一般於水溶液中,所起之可逆反應,其平衡與反應物質之溶解度有關。今檢 4 種鹽各於  $15^\circ$  及  $30^\circ$  時之溶解度,知  $\text{NaHCO}_3$  之溶解度最小,故析為沉澱。因之平衡漸自左向右移,而  $\text{NaHCO}_3$  之析出漸多。由此分取所生沉澱而熱之,則分解而生  $\text{CO}_2$ , 同時得  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 。

4 種鹽之溶解度

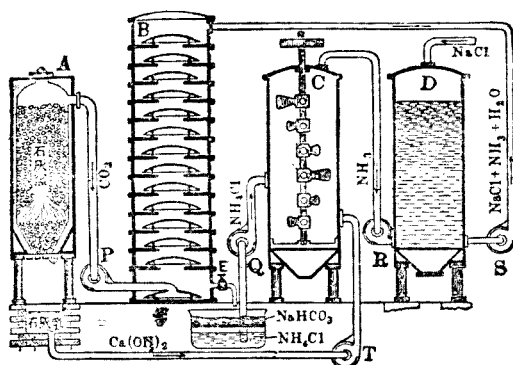
鹽	100 g 水之溶量	
	$15^\circ$	$30^\circ$
$\text{NaCl}$	35.8 g	36.0
$\text{NH}_4\text{Cl}$	35.5	41.6
$\text{NH}_4\text{HCO}_3$	18.6	27.0
$\text{NaHCO}_3$	8.8	11.0



此法之裝置如次。

2. 石灰窯 石灰石中加良質之焦煤而燃之,得  $\text{CaO}$  及  $\text{CO}_2$ 。所得  $\text{CO}_2$  中,雜有塵埃,並混有來自焦煤之  $\text{SO}_2$ , 須滌除之,然後置 2

氣壓下壓縮，且使冷至  $30^{\circ}$  以下，始送入索爾未塔中。



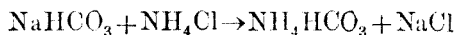
第二八圖 氨鹼法

P, Q, R, S, T 即管，A 石灰窯，B 發生反應之索爾未塔，C 氨發生塔，D 氨鹼水塔，E 開時則  $\text{NaHCO}_3$  與  $\text{NH}_4\text{Cl}$  共同流出。

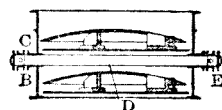
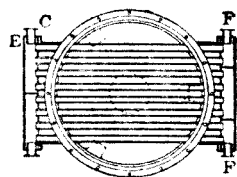
3. 氨鹼水塔 斯為濃鹼水（食鹽水）吸收  $\text{NH}_3$  之裝置，法取  $\text{NH}_3$  及食鹽水，由反對方向送入，使相遇而行吸收作用。此溶液中食鹽與  $\text{NH}_3$  之量，必如前述化學方程式所示，以當量之比率而存在。依此條件而得之飽和溶液，每 1 升於  $15^{\circ}$  時，含食鹽約 269g,  $\text{NH}_3$  約 78g, 於  $30^{\circ}$  時，含食鹽約 278g,  $\text{NH}_3$  約 8g（黑姆培爾 Hempel 氏之實驗數據）。實際工場中亦必接近此準則。

4. 碳酸飽和室（碳酸氫鈉之沉澱操作） 索爾未塔是其一種。塔之上部有氨鹼水下注，塔之下部，有碳酸  $\text{CO}_2$  上昇，塔內設皿形隔板數重，液向下流，氣向上騰，於此相遇時，即起吸收作用，而溶解度較小之  $\text{NaHCO}_3$ ，遂成沉澱。然此塔內所起反應，為發熱反應，故溫

度漸次升高，達 60—70°。溫度近於此點，則有較多量之  $\text{NaHCO}_3$  溶解於溶液中，起下式之逆向反應，



而所生碳酸氫銨  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ，發散而去，故防止之法，端在冷却之。現通用者，為科格斯韋爾 (Cogswell) 氏冷却裝置，此種裝置，設多數平立之冷却管，貫於索爾未塔中。可任意移置於任何部分，而收適當冷却之效。

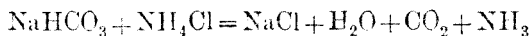


第二九圖

科格斯韋爾冷却裝置  
水由 F 流入，由 F' 流出。  
這種裝置係多數連結使用。

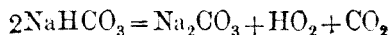
欲使  $\text{NaHCO}_3$  之晶體較粗，以便於濾過，則塔內溶液之溫度，必保持在 40° 左右。

5. 碳酸氫鈉之濾過 由母液以濾別  $\text{NaHCO}_3$ ，多用真空濾過器。濾層為二枚有孔鐵板，中挾絨布，上注溶液，下藉唧筒吸引，使生真空而速其濾過。濾取之晶體中，雜有母液中之  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ，故送入次述煨燒工程時，能起逆反應，而所得製品，遂混有  $\text{NaCl}$ 。



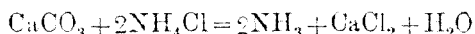
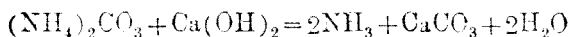
濾取之結晶沉澱，以相當其容積 40—50% 之水，慎為洗滌後並務必使之乾燥。

6. 碳酸氫鈉之煨燒 濾取而得之碳酸氫鈉，除約含 85% 之  $\text{NaHCO}_3$  外，復含  $\text{NH}_3$ ， $\text{CO}_2$ ， $\text{NH}_4\text{Cl}$  等，故煨燒之，使起次式反應，發生  $\text{CO}_2$ ，而成無水碳酸鈉，同時  $\text{NH}_3$  亦發散而去。



由是發生之氣體中，有  $\text{CO}_2$  及  $\text{NH}_3$ ，可以法收取之，即藉唧筒之力，送入冷卻裝置，使碳酸銨  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  之稀薄溶液分離，更用唧筒，將殘餘之  $\text{CO}_2$ ，送入索爾末塔中，仍可應用。

7. **氨之收回裝置** 母液中移去  $\text{NaHCO}_3$  之結晶沉澱後，成爲原有母液與  $\text{NaHCO}_3$  洗滌水之混液，其中含  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ， $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ， $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ，及約當原料食鹽  $\frac{1}{3}$  之食鹽。由是置氨之收回塔中，塔之中央，加以適量之石灰乳，下部吹入水蒸汽，加以適量之熱，則石灰乳與  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  及  $\text{NH}_4\text{Cl}$  作用而生氨。



所生之氨，送入氨鹼水塔，復爲食鹽溶液所吸收。

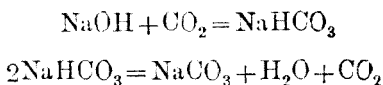
又所餘廢液，自塔下取出。因廢液中含  $\text{CaCl}_2$ ， $\text{NaCl}$  等，故濃縮之則食鹽析出。斯爲再生鹽。又濃縮所得濾液，則得粗製之  $\text{CaCl}_2$  之固體。此可供道路除塵、冷凍、織物用等。

8. **此法之特點** 此法所用原料中之食鹽，最後約殘餘  $\frac{1}{3}$ ，仍可收用之免致虛耗，又如上述所生之副產物，(1)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  可供氨之發生原料用，(2)  $\text{CO}_2$  可仍送回索爾末塔中，如此循環利用，不致廢棄，且(3)製品純度甚高，(4)所需燃料較少，(5)生產費低廉，實較他法爲經濟。

## 第二節 電解法，勒布隆法，天然蘇打

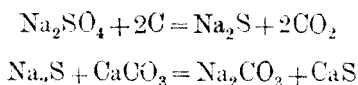
1. **電解法** 電解食鹽之水溶液則得  $\text{NaOH}$ ， $\text{Cl}_2$  及  $\text{H}_2$ 。令所

得之 NaOH 吸收適量之 CO<sub>2</sub>，則得 NaHCO<sub>3</sub>。復燒之，得無水碳酸鈉。



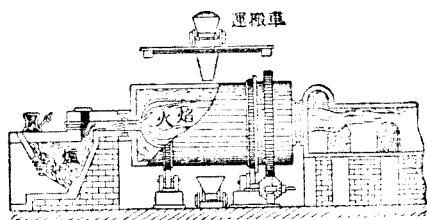
然實際工業上由 NaOH 以製 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 者少，無寧由 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 以製 NaOH 之為利也。

2. 勒布隆法 食鹽中加硫酸而熱之以製 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。此時得氯化氫氣，被水吸收，即成鹽酸。次將所得 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 混以焦煤及石灰石，共置鼓狀旋轉爐中，由左方燃燒爐通入高溫之氣焰以熱之，則起次式反應而生黑灰。



所生黑灰，為灰色多孔質，含 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 36—57%，用水浸出後，加熱蒸發之，則得不純之碳酸鈉。令此碳酸鈉溶於水而煮之，則析為較純之晶體。

由此所得之晶體，猶含結晶水並附着母液，驅除之法，可置反射爐中煨燒之，即得無水碳酸鈉（即蘇打灰）。



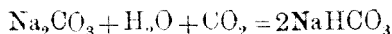
第三〇圖 勒布隆法

此法所生副產物，能利用者少，且製品不純，故漸被捐棄，今猶採用者僅其前半，即至於製成 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 而止。



3. **天然蘇打** 天然蘇打之產地著名者爲北美加利福尼亞州之奧茵湖，沙雷斯湖，英領東亞非利加之馬加特湖，我國蒙古之鹹湖等，此外埃及，阿爾美尼亞，東印度，墨西哥等地亦產之。

於加利福尼亞之奧茵湖，引取湖水，藉日光蒸發後，注入木製塔中，由塔下通入  $\text{CO}_2$ ，使起次式反應，則  $\text{NaHCO}_3$  與他物分離，析爲沉澱，濾取之後，用反射爐燒之，即成蘇打灰。



同時發生之  $\text{CO}_2$ ，導入塔中，復可利用。

於東亞非利加洲之馬加特湖，採取天然析出之晶體，乾燥後，置旋轉爐中燒之，即得蘇打灰。其中含  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  約 98.5%。

4. **碳酸鈉之用途** 碳酸鈉主用爲玻璃與肥皂之製造原料，又用於洗濯劑，漂白劑及製紙工業。此外，氫氧化鈉、硼酸鈉、水玻璃、鉻酸鈉等之製造，石油之精製，鋁工業中鐵礬石之分解，染料工業中製品及中間物之製造亦皆用之。

日本之鹼工業，數年前頗爲不振，較酸工業爲遜色，今則突飛猛進，成爲世界有數之蘇打工業國矣。

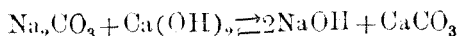
## 第六章 氫氧化鈉工業

製氫氧化鈉之法有：(1)用消石灰使  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  苛性化，(2)電解食鹽溶液。

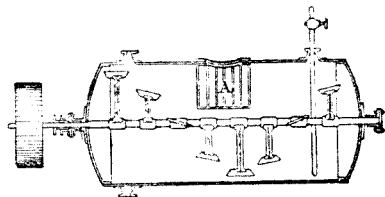
電解食鹽溶液則得  $\text{NaOH}$ ，並副產  $\text{Cl}_2$  及  $\text{H}_2$ ，惟其中  $\text{NaOH}$  之需要量，遠較  $\text{Cl}_2$  爲大。若隨  $\text{NaOH}$  之需量而製之，則  $\text{Cl}_2$  頗多過

剩，不免廢棄。故現用此法製造，祇以  $\text{Cl}_2$  之需要量為度， $\text{NaOH}$  之不足者，由  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  之苛性化法以補給之。

1. 碳酸鈉之苛性化法  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  與石灰乳作用則起次式反應，生  $\text{NaOH}$ 。



此種變化稱為苛性化，惟溶液濃厚時，不利於此反應，故普通用含  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  10—12% 之沸騰溶液而以石灰乳處理之。若是則能苛性化者，約 90%。所用之裝置為鐵製圓筒槽，而以石灰懸於籠 A，由外鼓入空氣及水蒸汽，同時不絕攪拌之，經 1—1.5 小時，反應遂畢。



第三一圖 苛性化裝置

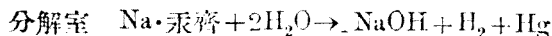
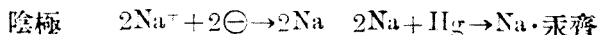
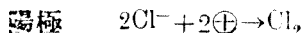
次注液於澄清槽中，使渾濁沉降，殘存之泥狀物質，更經數次傾瀉法或使通過石綿之加壓濾過器以除之。

所得之澄清液，藉用於砂糖製造業之三重效力蒸發器以濃縮之，次移注於鑄鐵製之半球形鍋，逕於  $400—500^\circ$  間熱之，以去其水分，而後覆於鐵板上，使於板面緩流，逐漸凝固後，乃破碎之。

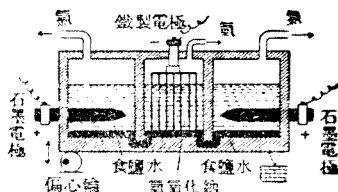
2. 電解法 食鹽溶液中，插以黑鉛製之陽極與水銀或鐵板製之陰極而電解之，則陽極生  $\text{Cl}_2$ ，陰極生  $\text{NaOH}$  及  $\text{H}_2$ 。其法不一，主要者為水銀法與滲隔膜法。

(一) 水銀法 此法陰極用水銀，故電解所生之鈉，逕成汞齊。次送汞齊入分解室中，與水作用，即生  $\text{H}_2$  及  $\text{NaOH}$ 。此時所起之變化

如次。



右圖爲加斯特雷 (Castner) 式電解裝置，用以示此法之原理。石板製之箱中，置隔膜二枚，別爲三室，左右兩室爲電解室，中爲汞齊分解室。

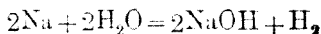
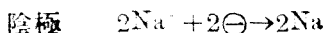
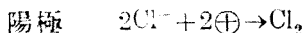


第三二圖 加斯特雷式食鹽電解裝置

槽之一端，下裝偏心輪，電解進行中，藉輪之動作，使水銀往復於電解室及分解室，電解室中所生汞齊，入分解室後，與水接觸，即分解而生  $\text{H}_2$  及  $\text{NaOH}$ 。爲促進此反應，可立以鐵製柵格，使逕觸於水銀面。

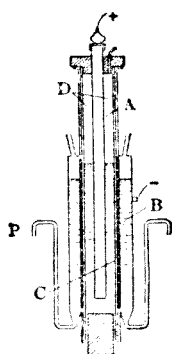
由此法而得之氫氧化鈉溶液，既不含食鹽，又不混雜質，且因溶液濃厚，無須蒸發，更可節省燃料。惟因水銀價高，設備耗費，是爲憾事。

(二) 滲隔膜法 以石墨棒爲陽極，鐵板爲陰極，其間設有隔膜，以之電解食鹽之濃厚溶液。由是  $\text{Cl}_2$  生於陽極，鈉生於陰極。鈉逕與水作用，生  $\text{H}_2$  而成  $\text{NaOH}$ 。



其裝置不一，右圖所示者，是其一種。中央爲石墨製陽極 A，其大占陽極室之大部，故溶液之容量較小，食鹽之消費頗速，爲補給之，可使電解液循環流轉於電解槽外，以飽和食鹽，並參以鹽粒，使浮游液中，流入電解槽內。隔膜 C 爲氫氧化鐵、氧化鐵、石棉粉等，加鹼液練爲泥狀，塗於石棉布上而成。此隔膜貼於有孔鐵板製成之陰極 B 外。

從來皆加石油於陰極室，使出於陰極面之鹼液，迅成石油乳膠而遠離電場。鹼液下沉，經 P 口而出。惟近已不加石油而設氫之氣室。



第三圖  
用濾隔膜法之  
食鹽電解裝置

所得之液，爲稀薄之氫氧化鈉溶液，因內含食鹽，故置真空蒸發器中以蒸發之，迨漸濃縮，則濃氫氧化鈉中之食鹽，因溶解度頗小，故析爲晶體。此晶體取去後，使母液乾燥熔融，而後冷卻以使之凝固。

3. 氫氧化鈉之用途 氫氧化鈉用於肥皂之製造，由葉及木材以分離纖維，石油及油脂之精製，黏絲及人造絲之製造，樹膠之再生等工業。

## 第七章 碳酸鉀，氫氧化鉀工業

1. 碳酸鉀 與勒布隆法製成  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  之法相同，即以  $\text{KCl}$  代食鹽，即得碳酸鉀  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 。法以  $\text{KCl}$  與硫酸作用，成硫酸鉀  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ， $\text{K}_2\text{SO}_4$  與焦煤及石灰石混置旋轉爐中強熱之，則得黑灰。黑灰中含  $\text{K}_2\text{CO}_3$  約 45%，用水浸出後，蒸涸之，則得  $\text{K}_2\text{CO}_3$  之晶體。

但  $K_2CO_3$  之製造，不可抄用氨鹼法。因碳酸氫鉀  $KHCO_3$  易溶於水，難與  $NH_4Cl$  分離也。

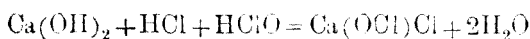
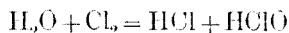
碳酸鉀除用於肥皂及玻璃之製造外，染色、漂白、及羊毛之洗滌等亦用之。

2. **氫氧化鉀** 與電解食鹽以製  $NaOH$  之法相同，電解  $KCl$  則得  $KOH$ 。又可仿使  $Na_2CO_3$  苛性化以製  $NaOH$  之法，即令  $K_2CO_3$  與石灰乳作用使之苛性化，即得  $KOH$ 。

氫氧化鉀用於染色、鉀肥皂製造、草酸及水玻璃之製造等，又為化學分析及實驗用之必需藥品。

## 第八章 漂白粉工業，漂白

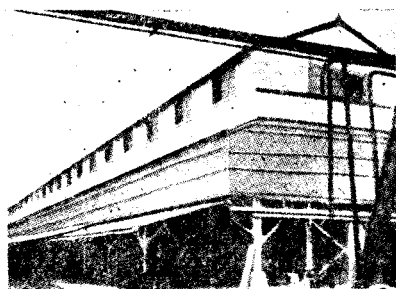
1. **漂白粉之製法** 消石灰吸收氯氣，即成漂白粉。其反應為先由消石灰中過剩之水分與氯作用，生鹽酸  $HCl$ ，及次氯酸  $HClO$ ，此二酸再與消石灰作用，即成漂白粉。



製法有非連續式與旋轉連續式兩種。

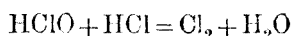
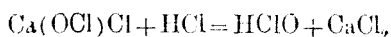
**非連續式製法**或稱**室式製法**，裝置為鉛室或石室，內襯耐氯性塗料，如土瀝青或瀝青，其底面撒布消石灰，由鼓風機將室之一方所設鉛管中之氯通入。視消石灰充分吸收氯時，隨時添加消石灰，至漂白粉層約積至 10 cm 而止。最後停止通氯，俟室內之氯被充分吸收後，乃送入空氣，以排出殘餘氣體，然後入室，掃取底部所成製品。

消石灰與氯作用而生漂白粉之反應，為發熱反應，故溫度漸次上昇。溫度上昇，則製品多含不安定之非晶體，且反應之進行遲緩。故於夏期，須運轉製冰機，使室之底面冷卻，間接使反應溫度下降。反應溫度於 45° 最宜。



第三四圖 漂白粉製造室外觀

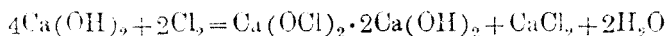
加酸於漂白粉，則先放出次氯酸  $\text{HClO}$ ，更因過剩之酸而放出  $\text{Cl}_2$ 。



然僅溶漂白粉於水，雖不加酸，亦徐徐起漂白作用。因漂白粉遇弱酸（如空氣中之  $\text{CO}_2$ ）亦能漸漸分解而生  $\text{Cl}_2$  故也。

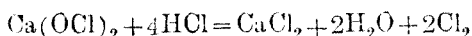
漂白粉之主要用途，為木材紙漿之漂白，木棉、亞麻、人造絲等紡織物，及果皮、蟲膠等之漂白亦用之。又用為殺菌與消毒劑。

2. 高度漂白粉之製法 普通漂白粉所含之有效氯在 33-38% 之間，平均約僅 35%，且其有效氯不耐貯藏，漸久漸弱，為補救此二種缺陷，遂有所謂高度漂白粉以應此需。製造之法，通氯於石灰乳中，調節所得溶液之水量與溫度，使生鹼性鹽  $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2$  之晶體，濾過之，則  $\text{CaCl}_2$  大體分離。



將此晶體投入水中攪拌，則僅  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  溶解，而  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  沉

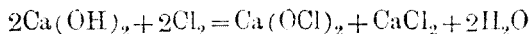
澱，由此可濾別之。取所得  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  溶液，於  $40^\circ$  以下減壓蒸發以濃縮之，則析為晶體。此晶體於  $50-70^\circ$  間經減壓乾燥後，即成以  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  為主成分之高度漂白粉。如與酸作用則生  $\text{Cl}_2$ 。



若此製品質純，則所生有效氯有  $2\text{Cl}_2/\text{Ca}(\text{OCl})_2 \times 100 = 99.4\%$ ，其中氯之含量較普通漂白粉，不啻增加一倍。高度漂白粉亦作漂白、殺菌、殺蟲、消毒等用。

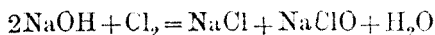
3. 漂白液 漂白粉性不安定，經貯藏或搬運，則品質有變劣之虞，故漂白工場近多選造漂白液以直接使用之。工業上重要者為含次氯酸鈣或次氯酸鈉之溶液。

含次氯酸鈣之漂白液，由通氯於石灰乳中，充分攪拌起次式反應而得。

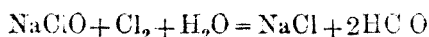


反應既畢，攪拌遂止，稍靜置之，則過剩之消石灰沉澱。乃撇取其上部澄清液。次於殘渣中，加以適量之消石灰，復可應用，操作如前。由此而得之上部澄清液，即為含次氯酸鈣之漂白液。

以  $\text{NaOH}$  或  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  代用消石灰而通以氯時，則得含次氯酸鈉  $\text{NaClO}$  漂白液。



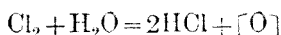
惟應注意者，反應時若氯不足，則漂白液中有  $\text{NaOH}$  殘留，有損於被漂白之物質。又氯過剩時，則起



反應，而所得溶液，立即分解。故通入氯量，必須調節得宜。

4. 漂白 使動物性纖維或植物性纖維之質地無損而去其附着物質之作用稱為漂白。漂白時必須考究漂白物質之化學性質。如動物性之羊毛、絹絲、羽毛、角質等，對強鹼之抵抗力弱而對酸之抵抗力強。反之，如棉、麻等植物性纖維，易為濃鹼所侵蝕，惟能耐弱酸。故動物性纖維漂白之前，須以肥皂處理，而植物性纖維漂白之前，須用鹼液行加壓處理。用以漂白之物質稱為漂白劑，種類不一，主要者有三種。

(一) 氧化性漂白劑 氧化性漂白劑之簡單者，厥為  $\text{Cl}_2$ 。 $\text{Cl}_2$  與潮濕之纖維作用，則分解水而發生新生氧 (Nascent oxygen)。

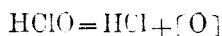
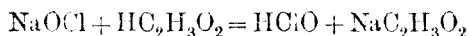
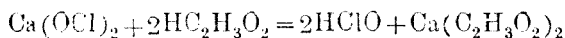


此新生氧，呈強烈之氧化作用，能漂白色素。

氯於常溫為氣體，因運輸為難，使用不便，故造為製品，如漂白粉、高度漂白粉、漂白液等而用之。

漂白粉遇酸則放出  $\text{Cl}_2$ ，其所以呈漂白作用者以此。

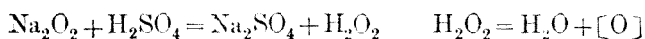
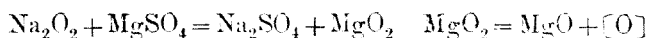
又漂白液中加醋酸、硼酸、碳酸等弱酸時，則起次述反應，生次氯酸  $\text{HClO}$ 。 $\text{HClO}$  頗不安定，故隨即分解，生鹽酸及新生氧而收漂白之功。



過氧化物漂白劑中，有過氧化鈉  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ，過氧化氫  $\text{H}_2\text{O}_2$  等。市

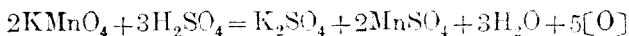


販之過氧化鈉為淡黃色粉末，含  $\text{Na}_2\text{O}_2$  約 95%，用以漂白絲、羊毛、象牙等。法於其漂白液中，加硫酸鎂  $\text{MgSO}_4$  或硫酸使溶解  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ，由是生過氧化鎂  $\text{MgO}_2$  或  $\text{H}_2\text{O}_2$ ，此物分解而放出新生氧，遂呈漂白作用。

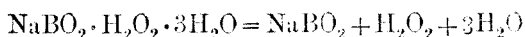


過氧化氫亦作絲、羊毛、羽毛、象牙等漂白用。較  $\text{Na}_2\text{O}_2$  便於取用。通常用其 0.5—1% 之溶液而於 40—100° 間以行漂白作用。此外氧化性漂白劑有高錳酸鉀  $\text{KMnO}_4$ ，過硼酸鈉 (Sodium perborate)， $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  等。

$\text{KMnO}_4$  中加以硫酸，則起次式反應，生氧而收漂白之效。

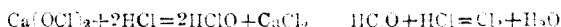


惟因有傷纖維，是其缺點。又過硼酸鈉熱至 35° 以上，則分解而生  $\text{H}_2\text{O}_2$ ，



過硼酸鈉較過氧化氫液為安定，且為固體，故利於搬運，便於使用，家庭間多樂用之。

使用漂白粉，漂白液時，如加入鹽酸與硫酸等強酸，則起以下的反應而放出氯，致漂白效力減小，且漂白物質有起氯化作用的危險。



因此，以使用上述弱酸為宜。蓋用弱酸時，則所分離之  $\text{Cl}_2$  少而  $\text{HClO}$  多，故其漂白效力較大。

(二)還原性漂白劑 還原性漂白劑之最著者莫如  $\text{SO}_2$ 。此物與水作用，則發生新生氫，此氫能還原色素，而呈漂白作用。



亞硫酸氫鈉  $\text{NaHSO}_3$ ，低亞硫酸鈉  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  等中，加以酸時，則發生  $\text{SO}_2$  而呈漂白作用。羊毛、馬毛、木材、葉、膠、脂肪等漂白皆用之。其市販品為低亞硫酸鈉  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  中混以若干碳酸鈉  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  而成，可用以漂白羊毛、葉等。

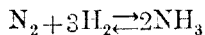
(三)吸附性漂白劑 又有利用膠質之吸附作用而脫色者，如用陶土以使動植物性油脂脫色，或用骨炭以精製砂糖等是。

## 第九章 氮工業

1. 沿革 氮之鹽類於古埃及，已製造之。其法係集人糞或駱駝糞，曝乾，使起不完全燃燒以製煤，並使於燒瓶中昇華，則得粗製之氮化銨。

始製氮氣者為普利斯特利(Priestly, 1774年)氏，其後關於其組成及合成，有多數學者，曾孜孜研究。然進向合成氮之坦途，則理論化學發達後始開闢之，其理論的研究，實自拉姆塞(Ramsay)及楊格(Young, 1884年)兩氏始。兩氏曾用種種催化劑並於各種溫度下以研究氮之分解。俟後於1904年潘門(Perman)與阿特金森(Atkinson)兩氏始以氮及靈藉鐵為催化劑以合成氮，惟其量頗微，非用內氏試藥，不克辨明之。同年哈柏(Haber)及奧爾特(Oardt)兩氏於  $1000^\circ$  常壓下，得 0.01% 容積之氮，而氮之合成，更見進展。

後涅恩斯特(Nernst)氏及其弟子，為搜求新熱力學定理之理論的確證，於 75 氣壓下，以鉑、鐵、錳等為催化劑，在 680—1040° 間，研究



之平衡，遂於 50 氣壓，685° 時，以錳為催化劑，得 0.89% 容積之氨。此量較之二年前哈柏氏於 1000° 時所得者，約多 90 倍。

自茲哈柏氏及羅星約爾(Rossignol)氏更悉力鑽研之，終將此法施之工業。惟此必需堪受 200 氣壓並耐 600° 以上高溫之裝置，繼得巴提什工廠之助力以研究之，遂於 1908 年之秋，得合成氨工業方法之專利。是即今日所行合成氨法之基礎。

2. 製法之種類 氨之製法，最重要者有(1)由煤以製焦煤或煤氣之際所生之煤氣液而得，(2)氮與氫之合成法，(3)氮石灰與水蒸汽作用而得。

其中(1)法，本為廢物利用，至今仍應用之。(3)法雖盛行一時，惟不如(2)法之經濟，已漸被淘汰。

### 第一節 由煤氣液以製氨

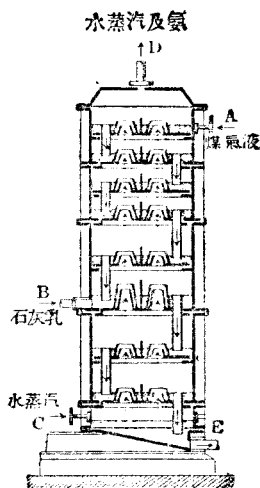
1. 煤氣液之成分 焦煤或煤氣製造之際所副產之煤氣液中含揮發性銨鹽類(碳酸銨、硫化銨、硫化氫銨、氰化銨等)及不揮發性銨鹽類(硫酸銨、亞硫酸銨、硫代硫酸銨、硫代碳酸銨、氯化銨等)。

2. 由煤氣液以製氨 煤氣液中之揮發性銨鹽類，僅經沸煮，即易分解生氨，其中不揮發性銨鹽類，混以苛性鹼如石灰乳而熱之，亦能使之生氨。為節約石灰乳之消費計，初僅加熱，使揮發性鹽類分解。

煤 氣 液 之 成 分 ( 1 例 )

各 成 分	1 升 之 中 之 克 數
易分解之揮發性銨鹽類	21.76
分解較難之不揮發性銨鹽類	5.76
吡啶	25.51
氰化氫	0.68
鐵氫根	0.07
全硫黃	8.55
硫化氫	6.61

然後加以石灰乳，以分解安定而不揮發之銨鹽類。右圖所示者，是其裝置之一例。煤氣液依黑箭頭方向，由塔之上部下注，加熱之水蒸汽，依白箭頭方向，由塔下C口上昇。由是煤氣液於塔之上部，先經熱而失氨，繼至塔之中部B，遇石灰乳後銨鹽類繼續分解。所生之氨與水汽，由塔頂D口而出，收集而冷却之，得含氨約 12% 之液。欲得濃氨水，約含 20—25% 者，必須添加還流冷凝器，以除去水之一部。



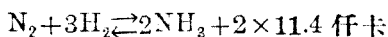
第三五圖

由煤氣液以分離氨之裝置

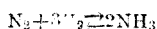
## 第二節 合成氨法

### 1. 合成氨法概說 氮與氫化合物成氨

時，放出熱量，且減縮容積，原 4 容積者，今變成 2 容積，即縮小  $\frac{1}{2}$ 。



由化學平衡考之，若壓力加高，溫度降低則氨之濃度增大，是所必然。惟溫度過低則反應太慢，欲達平衡，需時甚久，故施之工業，勢所不能。故實際上，必用相當高壓高溫，例如 200 氣壓 500—600° 左右，更用催化劑以促其反應。



溫度 \ 壓力	450°	500°	550°	600°
1 氣壓	0.24	0.13	0.08	0.05
50	9.5	5.7	3.7	2.3
100	16.2	10.4	6.9	4.5
200	25.3	17.6	12.0	8.2
所生 NH <sub>3</sub> 的百分率				

至催化劑，哈柏氏初用鈾、鐵、鐵等，繼更與波許 (Bosch) 氏等，合力研究，所試驗之催化劑，達 1000 種以上。又於各工廠中，實際研考，孳孳不倦，但結果若何，則皆祕而不宣，故莫悉其底蘊。惟大概為活性化之氧化鐵中加以少量之銻或鉀礬土等而成。

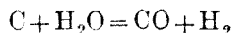
對催化劑之毒素有多種，其中最宜忌避者，厥為水、一氧化碳、及磷、硫等化合物。

2. 原料氣體之製法 合成氨之原料為  $\text{N}_2$  與  $\text{H}_2$ 。  $\text{N}_2$  用由分餾液態空氣而得者，至  $\text{H}_2$  之製法，則有多種。今所通用者，有下述

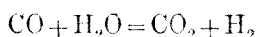
4 種。

(一)水之電解法 水中溶解 20% 左右之氫氧化鉀作為電解液，兩極隔以石綿布之膜而通以直流電，則陽極生  $O_2$ ，陰極得  $H_2$ 。此  $H_2$  之純度，達 99.7—99.8%，用以製氫，最為適宜，惟耗電不貲，成本嫌昂，是其缺憾。

(二)由水煤氣以分離氫之法 通水蒸汽於赤熱之焦煤，則得水煤氣。



此水煤氣中，更混以水蒸汽，熱至 400—500°，而以氧化鐵催化之，則  $CO$  與水汽作用，生  $H_2$  及  $CO_2$ 。令  $CO_2$  溶於 25 氣壓之加壓水中而去。



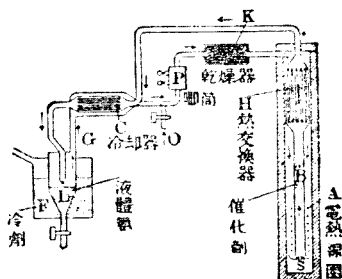
此法應用最廣，世界之合成硫酸銨  $(NH_4)_2SO_4$  工業所需之  $H_2$ ，有 60%，皆由此法製之。

(三)由發生爐煤氣及水煤氣之混合物以採氫之法 發生爐煤氣 ( $CO$  及  $N_2$  之混合氣體) 與水煤氣 ( $H_2$  及  $CO$  之混合氣體) 相混，更摻以過剩之水汽，熱至 500° 左右，藉氧化鐵為催化劑，則  $CO$  與水汽作用，成  $H_2$  及  $CO_2$ ， $CO_2$  於高壓之下，溶於水中而去。由此所得者為  $H_2$  與  $N_2$  之混合氣體。

(四)副產氫之利用 電解食鹽溶液以製  $NaOH$  時，所副產之  $H_2$ ，亦可供此用。

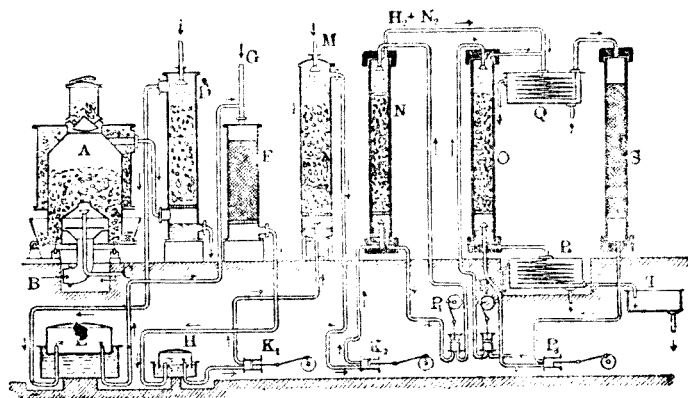
3. 合成法 下面 36 圖可說明氫之合成裝置。氮與氫以 1.3

之比率混和，由 O 口通入，藉唧筒 P 之力，壓至 200 氣壓，令觸於熱至 500—600° 之催化劑 B，則每 1 循環，約生 8% 之氨。由是或用冷劑 F 以冷卻之，使成液狀氨，或使為硫酸吸收，以製硫酸銨。第 37 圖為哈柏法合成氨之系統圖。



第三六圖 合成氨的說明圖

4. 其他方法 俟後此合成法之研究，日見進展，知壓力愈強，則其效果愈佳。據克勞德 (Claude) 法，用 1000 氣壓 550°，卡車雷



第三七圖 哈柏法合成氨之系統圖

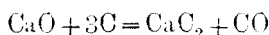
A. 水煤氣爐及發生爐煤氣爐 B. 空氣導入口 C. 水蒸汽導入口 D. 煤氣洗滌塔  
E. 水煤氣及發生爐煤氣槽 F. 產生氨的催化劑室 G. 水蒸汽導入口 H. 催化劑爐煤氣槽  
I. 碳酸氣除去塔 (2 atm) K<sub>1</sub>. 25atm. 壓縮機 K<sub>2</sub>. 200atm. 壓縮機 M. 加壓水  
N. 一氧化碳除去塔 O. 氨吸收塔 P<sub>1</sub> 液用唧筒 P<sub>2</sub> 加水唧筒 P<sub>3</sub> 循環用唧筒 (200atm)  
Q. 氣體冷卻器 R. 水冷卻器 S. 氨合成塔 T. 氨液

(Casale)法,用700氣壓500—550°,發烏塞爾(Fausser)法,用300氣壓500°,美國法用300氣壓450—500°,日本法則用300氣壓480—550°。

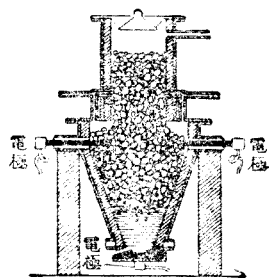
### 第三節 氮石灰法

此法取石灰石及焦煤以製碳化鈣,更使碳化鈣與  $N_2$  作用以製氮石灰。復由氮石灰與水蒸汽作用以製氨。

1. 碳化鈣之製法 石灰石中混以木炭,無煙炭或焦煤,置三相交流電之電爐中,約熱至  $3000^\circ$  時,則起次式反應而生碳化鈣  $CaC_2$ ,此碳化鈣熔融而溜集爐底。



流入鑄鐵之容器內,使之冷卻凝固。已凝固者,碎之為適當之大塊。其中含  $CaC_2$  約 80—85%,及  $CaO$  20—15%。



第三八圖  
製造碳化鈣之裝置

2. 氮石灰之製法 工業用之碳化鈣粉末,經熱至  $1000^\circ$  時,通以氮,則起次式反應。為促進此反應,則  $CaCl_2$ ,  $CaF_2$  等為有效之催化劑。然工業用碳化鈣中,含  $CaO$  約 15—20%,斯亦具催化作用,故熱達  $1000^\circ$ ,則自能吸收氮。

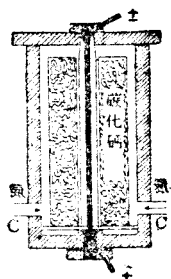


由此生成者為氰胺  $H_2CN_2$  之鈣鹽即氰氨基化鈣與游離碳之混合物,特稱為氮石灰(Nitro-lime)。



此時所用之  $N_2$ ，其製法在昔皆以加熱之銅，觸於空氣，以去其中之氧，而用其所餘之氮，今則多由分溜液態空氣而得。

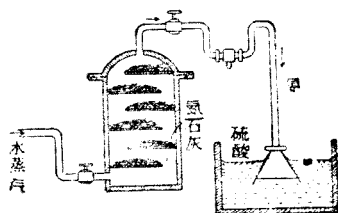
使  $N_2$  化合用之電爐，如右圖所示，係一鐵製圓筒，內壁砌以耐火材料，其中充填粉狀之  $CaC_2$ 。中央細管內有炭棒，通以電流，同時由 C 口送入氮，則初於炭棒附近，達反應溫度， $N_2$  遂被吸收，不久爐之四周，受反應熱與電熱，亦悉達反應溫度。由此反應漸進，雖停加電熱，僅賴其自身之反應熱，亦能保溫於  $1000^\circ$  左右，而使反應不輟。反應既畢，經冷卻後，取出內容物而粉碎之。



第三九圖  
製造氮石灰之裝置

氮石灰中含氮 20—22%，或含  $CaCN_2$  57—63%，更含 20% 之  $CaO$ ，14% 之碳及 7—8% 之矽酸、氧化鐵及氧化鋁等。氮石灰之用途，最重要者，即用為肥料。

3. 由氮石灰以製氨 一不透氣之器中，設棚如階梯，棚上堆積氮石灰，由下方送入過熱水汽，則由次式反應，依  $CaCN_2$  中所含  $N_2$  量，生成定量之氨。



第四〇圖

$CaCN_2 + 3H_2O = CaCO_3 + 2NH_3$  由氮石灰所發生之氨以製造硫酸銨裝置

此氨被硫酸吸收，則成硫酸銨  $(NH_4)_2SO_4$ ，被硝酸吸收，則成硝酸銨  $NH_4NO_3$ 。前者用為肥料，後者稱為德國硝石，用為火藥製造原

料之一。

4. 氨之用途 液態氨壓入鋼製筒中，販運於市。其主要用途，作為冷劑，又氣態氨之用途，最重要者，即為硝酸、硫酸銨、硝酸銨、及氯化銨等之製造。尤以今日之脛及磷酸銨等肥料製造時必需用之。

近氨由合成法製成者，價格較廉，故由氣石灰以製氨之法，已鮮用之。惟氣石灰可用為肥料，且可製脛及磷酸銨等，故加拿大之美洲氰胺公司(American Cyanamide Co.)及日本之昭和肥料公司，電化學工業公司，日本氣肥料公司等，均設大規模之裝置以製之。



## 第三篇 肥料工業

### 第一章 構成肥料及植物體之成分

1. 肥料 肥料為施於土壤以維持及增進其生產力之物質。故肥料中所應含之物質，不僅須可資植物之榮養，並須使土壤中之不溶性養分成為可溶性養分，且為改良土壤之性質，須能促進微生物之繁殖，間接以助長植物之生育，合乎此需要者，總稱為肥料。

2. 構成植物體之成分 構成植物體之成分為水、醣類、脂肪、蛋白質（及其他含氮化合物）及灰分等。若植物無構成此等物質之諸成分之供給，則不能生育。

水潛在地中，隨處可以吸取。醣類及脂肪由碳、氧、氫而成，植物取根部吸取之水分與葉部攝取之碳酐而自能合成之。蛋白質除碳、氧、氫外，復含有氮。游離之氮，雖空氣中遍處有之，惟除莖科植物外，鮮有能直接利用之者，故必成銨鹽或硝酸鹽始能吸收。次分析植物之灰分，知其中所含之元素，有磷、硫、矽、氯、鉀、鈉、鈣、鎂、鐵、錳、鋁等。

此等元素，於植物之生理上，各具重要作用。其中除氯外通以其氧化物稱之，如磷酐  $P_2O_5$ ，氧化鉀  $K_2O$ ，石灰  $CaO$  等。

氮為蛋白質及其他含氮化合物所不可缺者，而此等物質，又為構

成植物原形質之重要成分，故植物缺氮，即不能生活。若氮之供給不足，則植物之莖葉，不能充分發育。氮肥料俗稱葉肥者以此。

磷酐  $P_2O_5$  為形成植物生活細胞中之核質之必要成分，若缺少時，則細胞不能增殖，植物生機遂絕。一般植物體中某部分含磷酐較多者，則生成蛋白質亦盛。尤以種實中含磷酐者最多。若磷酐不足，則雖枝葉繁茂，而結實不良。是以磷酸又稱為實肥。

鉀 K 亦為植物生理上所必要者，綠葉中澱粉、糖分之增殖，蛋白質之合成，及植物纖維之構成，皆必需之。尤以對於禾穀類，能強固其莖稈，增加其對病害蟲害之抵抗力，對於果樹類，能使其本幹壯健，使其果實之品質優良。

石灰  $CaO$  與醣類之合成有密切關係，故含於莖葉中者，較種實中為多。若缺少此成分，則澱粉之生成，醣類之分解、移轉等機能皆不暢達。

鎂為葉綠素  $C_{55}H_{72}N_4O_6Mg$  之一成分，亦植物生理上所不可缺者。

上述諸成分中，於土壤中存量豐富，攝取容易者，別無施肥之必要，惟氮、磷酐及鉀三種，土壤中含量不多，即或有之，亦鮮成可給態者，然植物對此等之需量却多，故此等成分，必製為肥料以供給之。

## 第二章 氮肥料

氮肥料之主要者為智利硝石、硫酸銨、硝酸鈣、氮石灰、膠等。

1. 智利硝石 智利硝石，已見前述，係天然產生於南美智利、

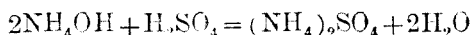
秘魯、及玻利維亞之硝酸鈉，加以精製而成。

智利硝石還可爲植物所吸收，故肥效最速。然不易吸收於土壤，以保持長久，經雨霖水澆，有流失之虞。故日本用之者少。

2. 硝酸鈣 硝酸鈣以前皆以電弧法造成之硝酸，用石灰中和而得。然如前述，硝酸之由電弧法製成者頗不經濟，故近年取合成氨經氧化而成者，用石灰中和後，所得溶液，由真空蒸發以濃縮之，遂得硝酸鈣之晶體。

其肥效之速，堪與智利硝石相匹。智利硝石中之鈉，於肥料上之效果甚微，而硝酸鈣中之鈣，於肥料上之效果較多，尤適於鈣分貧瘠之土地。惟硝酸鈣之吸溼性強，故如日本等國，溼氣足而雨量多者，用之不宜。

3. 硫酸銨 以硫酸中和氨液後，濃縮其溶液，則得硫酸銨  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  之晶體。



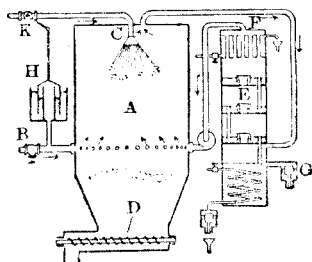
此時所用之氨，主由合成法製成，或由煤氣液煉取者。用合成氨法時，既如前述，所得者爲無水物或水溶液。無水物使之氣化，水溶液加以蒸餾，即生氣態之氨，爲鉛室硫酸所吸收，則成硫酸銨。

煤氣液中，含氨僅 2—2.5%，若不經煉取，隨即使用，則中和後，難於濃縮，致量雖多而實效少，故如前述方法，先由煤氣液中，驅出氣態之氨，導入鉛室硫酸，經中和而製硫酸銨。當反應時，發熱甚烈，故其餘水分，悉化氣而去。

又氨石灰與過熱水汽作用，亦能生氨，若經硫酸吸取，即成硫酸

銨。然此法頗不經濟，故已漸廢棄。今工業上猶大規模製之者，已寥寥可數。

最近福特氏將氨之蒸汽，用霧狀硫酸處理，直接製成乾燥硫酸銨。右圖是其裝置之概略，氨由B口導入反應室A，而硫酸則由C口噴入，散為霧狀。兩者相遇，發生反應，因其反應熱，致室溫達 $100^{\circ}$ 以上，足使所生水汽，蒸發而去，僅乾燥之硫酸銨，堆積室底，經成品取出螺旋D逐漸運出。A室內過剩之 $\text{NH}_3$ ，及未除之



第四一圖 製造乾燥硫酸銨之裝置

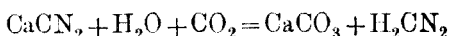
水汽，藉唧筒作用，壓至頂部，入裝有冷却器F之冷疑塔E中。於此塔內，氨與水分離，再入反應室A，僅水分凝結，經G口流出。

硫酸銨還可用為肥料，或可使變成硝酸鹽而用之，其肥效之速，僅次於智利硝石與硝酸鈣。銨鹽易為土壤所吸收，且保持較久，不若硝酸鹽等之易於流失。如日本等國，水田多，雨量足者，效果較大，故樂用之。惟硫酸銨中之氨為植物吸收後，則殘餘硫酸，致呈酸性，故必並用適量之石灰以中和之。硫酸銨亦多用為配合肥料之一成分。

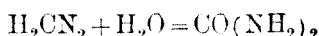
4. 氮石灰 磷化鈣經強熱至 $1000^{\circ}$ 時，通以氮，即得氮石灰，已如前述。

氮石灰撒布於土壤中後，受水分及磷酐之作用，先分解而生脛 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ，脛復分解生氨。其變化之起，想當如次，先氮石灰經土壤中膠質之催化，乃分解而生脛，脛受土壤中細菌之作用，乃分解而生

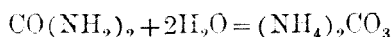
氨、其分解作用，頗為複雜，惟要言之，氮石灰先經空氣中水分及碳酐之作用，生成氰胺，



氰胺經水之作用而變為脲。



脲受細菌之作用，起水解作用，成碳酸銨。



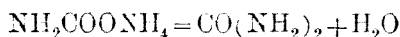
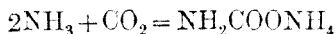
碳酸銨分解，乃發生氨。



其直接為植物所吸收者有之，或受細菌之作用後成為硝酸鹽而被吸收者亦有之。

故氮石灰之肥效，因土壤之性質而異，某種土壤，富膠質物，且利於細菌之繁殖者，則氮石灰分解較速，而效果亦著。又氮石灰更有驅除害蟲之效，且因含有石灰，可中和酸性土壤。惟氮石灰必施於播種數日前，且不宜用為追肥，故使用上略受限制。

5. 脲 脲之含氮量，理論上有 46.7%，於氮之肥料中，含量最豐。製法為將合成氨與碳酐壓入內張鉛板之加壓釜中，於 100 氣壓下 150° 間，保持 2 小時後，則兩氣反應，先生  $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ ，繼轉化為脲。



次將反應生成物送入分溜塔中，收取未反應之氨與碳酐，並移脲



之溶液於真空蒸餾釜中，使濃縮後而噴散之，則凝固為細粒。

脛之溶液極稀薄者，不經轉化還可為植物所吸收，惟投入土中，易化為氨，故用為氨肥料。其肥效與硫酸銨相似，且無殘餘酸類或鹼類之虞。然吸溼性強，取用不便，故猶施用不廣。

### 第三章 磷酸肥料

磷酸肥料之主要者為過磷酸石灰、重過磷酸石灰、湯姆斯磷肥等。

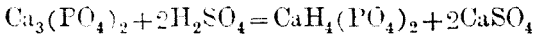
1. **過磷酸石灰** 過磷酸石灰為磷酸四氫鈣  $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$  (磷礦經硫酸分解後製成)與硫酸鈣  $\text{CaSO}_4$  之混合物，普通含磷酐約 15—20%。

天然產出之礦石，中含磷酸者，總稱為磷礦，其生成之原因，一為棲息於大陸之動植物，沒入地層後，逐漸分解，與地層中之石灰作用而成，一為堆積於大洋中珊瑚島上之海鳥糞，與其母岩之石灰作用而成。今世界所產之磷礦，年額約 500 萬公噸，其主要產地為北非洲之摩洛哥、亞爾瑞丁、突尼斯、加夫薩、埃及及北美之佛洛立達州，次為散布於太平洋及印度洋之諸島，其主要者，如英領之奧向、麥加梯亞、諾爾、克里斯麥斯及日本之委任統治地安哥爾等。

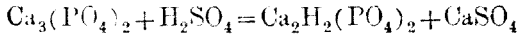
日本每年之磷礦消費額約及 100 萬公噸。初琉球南部之拉薩島年產數萬乃至十數萬公噸，惟連年採掘，今已窮矣。

當製過磷酸石灰時，欲如次式反應，使生水溶性之磷酸四氫鈣  $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ ，則加於礦石之硫酸，必須如計算量，過與不及，皆非所

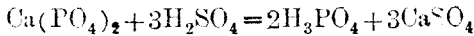
宜。



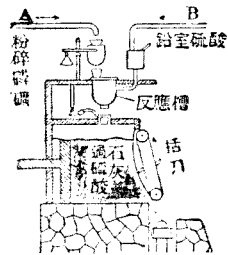
若硫酸之量過少，則如次式，生成不溶性之磷酸氫鈣  $\text{Ca}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_2$ 。



若硫酸過剩，則如次式，生成磷酸  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ，致製品之吸溼性加強。



工業上製過磷酸石灰時，先用粉碎機，將原礦儘量碎為細末，而後用空氣分離機以分取之；其較粗者，復入粉碎機，務使成為微粉，然後加以適量之硫酸，共置半球形之鐵製反應槽中，攪拌數十秒鐘。此時兩者反應，合為糊狀，流入反應槽下之化成窖中。化成窖為水泥造成之大室，其大足容製品 40—50 公噸。糊狀物下流入窖後，於其中完成反應，成多孔質之固形體。次自窖之後方，將製品徐徐推出，而窖之前面，有利刃運轉，以削落之。製品削落後，運入貯藏室中，更經粉碎而堆積之，往往累如邱阜。

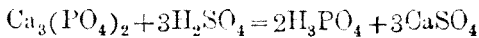


第四二圖

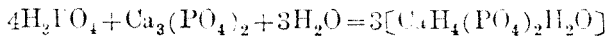
製造過磷酸石灰之裝置

過磷酸石灰撒布於土壤中後，與土壤中之鈣、鐵、及鋁化合物等反應，成不溶於水之磷酸鹽。然此磷酸鹽與磷礦不同，能溶於植物根部分泌之酸中而被吸收。且磷酸於土壤中能蓄藏較久，故未經吸取者，仍殘存土壤中，不致流失。

2. **重過磷酸石灰** 磷礦中含鐵及鋁之量多而含磷酸之量少者，不能用為過磷酸石灰之原料。為設法利用起見，遂用以製重過磷酸石灰。法於此種磷礦中，加以過量之硫酸而分解之，使成磷酸及硫酸鈣。



此時濾別所生之硫酸鈣，將濾液置鍋中蒸發之，然後混以骨粉或良質之磷礦，而使之分解，則大部成水溶性磷酸四氫鈣，及少量過剩之磷酸。由此所得者為重過磷酸石灰，含水溶性磷酸約 45—50%。



其肥效與過磷酸石灰略同。因品質較高，故搬運稱便。

3. **湯姆斯磷肥** 此為用湯姆斯法由磷礦鍊銅時之副產物。銑鐵中之磷，受熔融鐵液之高熱，遂與旋轉爐內壁之石灰結合，成一縮二原磷酸鈣  $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9(\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{CaO})$ ，而分離為礦滓。

此礦滓經粉碎後，即為湯姆斯磷肥，普通含磷酐約 17—18%。此物不溶於水，惟其成粉末者，受植物根酸之作用，成水溶性磷酸四氫鈣  $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ ，而為植物所吸收消化。

## 第四章 鉀肥料

日本之土壤中，含鉀分較多，故其以前僅用自給肥料、油粕、魚粕等，已足以補給，惟近年來，為圖增加收穫，除用氮肥料、磷肥料外，並稍施鉀肥。

從來所用鉀肥，皆為植物灰，今則由天然鉀鹽以製成硫酸鉀或氮

化鉀等，而用為肥料。

1. 植物灰 燒植物而得之灰中，含有可溶性鹽如碳酸鉀、硫酸鉀、碳酸鈉等。其量初無定準，隨植物之種類而異，惟碳酸鉀約含 15%。今檢查柃灰，知其中不溶性鹽有 87.7%， $K_2CO_3$  有 15.4%， $K_2SO_4$  有 2.3%， $Na_2CO_3$  有 3.4%， $NaCl$  有 0.2%。

2. 氯化鉀 世界鉀鹽工業之中心為德國之斯塔斯孚爾特，該地鉀鹽之埋藏量有 100 億公噸，年產 100 萬公噸，約占世界鉀鹽生產額( $K_2O$  為 160 萬公噸)之  $\frac{2}{3}$ 。此外天然鉀鹽之著名產地為法國亞爾薩斯及西班牙、美國等。

此等鉀鹽之組成，隨鹽層而稍異，最良之鉀層，為與岩鹽共存之白鹵鹽，其中除  $KCl$  外，並含多量之  $NaCl$ 、 $MgCl_2$ 、 $MgSO_4$  等。精製之後，品質較純。

砂金鹵石組成之一例

精煉法取砂金鹵石 (Carnallite) 粉碎後，入溶解槽之一端，由攪拌裝置，逐次移至他端，同時將預先加熱之溶劑，由反對方向，迎面流入，使之溶解，然後更加熱而抽取之。由是將所得之抽出液，移入沉澱槽中，稍靜置之，俟澱清後，利用虹吸管，將其上部

$KCl$	15.7%
$NaCl$	21.5
$MgCl_2$	21.3 <sup>*</sup>
$MgSO_4$	13.0
$CaCl_2$	0.3
不溶解物	2.0
水	23.2

澄清液，汲轉於結晶槽中，放置 2—3 日，使自冷卻，則析出氯化鉀之晶體。此晶體中，猶含相當量之雜質如  $NaCl$ 、 $MgCl_2$  等，故其純度，不過 60—70%。因此更須依下法精製之。

法取上述晶體，用水洗滌。因  $KCl$  於低溫度時，其溶解度顯較  $NaCl, MgCl_2$  等爲小，且此等鹽類，溶於水時，溫度必降，利用此點，可置晶體於鐵槽中，將水自上下注，同時溫度降低， $NaCl, MgCl_2$  遂溶洗而去，僅  $KCl$  殘留。然後運用遠心分離器，以去其水分，再乾燥而粉碎之。

3. **硫酸鉀** 精製之氯化鉀中，加以硫酸，即生硫酸鉀，是爲鹽酸製造時之副產。其法與由食鹽及硫酸以製鹽酸及硫酸鈉時相同。

## 第五章 石灰及有機物肥料

除前述之氮肥料、磷酸肥料、及鉀肥料外，石灰與有機物亦爲植物所必需。

1. **石灰** 植物之莖葉等，需要石灰之切，尤甚於其種實，因石灰質爲構成莖葉之重要成分也。石灰除此需要外，對於土壤，更有種種作用，如中和土壤之酸性，減除植物之病害，助長有益細菌之發育，使不溶性物質成爲可溶性物質而得資爲植物之養分等是。土壤中本含石灰，惟一部因被含碳酸之水所作用，成爲可溶之酸性碳酸鈣而隨水以去，一部因漸爲植物所消用，故土壤中之石灰，常感不足，是以必用作肥料以施與之。

2. **有機物** 若肥料純爲無機質，則連年作物栽植後，地力漸衰，收穫遂減。故必須兼施有機肥料。蓋堆肥、廐肥等有機物，不僅直接供植物之養分，更重要者，尤在於土壤中分解後，生成腐植質，而具種種效能。

腐植物之主要效能爲(1)腐植質自能分解，成爲良好養分，且在其分解時，生碳酸及氨等，可使土壤中之無機成分，轉爲可給狀態。(2)因腐植物爲膠狀物質，故可吸收及保持諸種肥料之成分。(3)腐植物能使不溶性磷酸鹽變爲可溶性磷酸鹽，如骨粉中和以堆肥，即漸成可溶性磷酸鹽是。(4)腐植物分解時所生之碳酸，散於土壤中能使其組織疎鬆，而空氣水分，得充分流通。(5)腐植物色黑，易吸收太陽熱而增高地溫。惟腐植物集積過多，則土地浸潤，生酸性腐植質或亞氧化物等，反於植物有害，故用量必須適當。

## 第六章 肥料之分類

### 1. 依對於植物之效果而分類

(一)直接肥料 如前述之氮肥料、磷酸肥料、及鉀肥料，能直接爲植物所吸收而供其養分者，稱爲直接肥料。

(二)間接肥料 如石灰等其作用在改良土壤之理化性質或作用於土壤或其他肥料使其含有之養分成爲可給狀態者，稱爲間接肥料。但石灰亦能爲植物所吸收以供其養分，故同時又爲直接肥料。

2. 依來源而分類 依肥料之來源，可分爲無機質肥料與有機質肥料二種。

(一)無機質肥料 肥料由無機物而得者稱爲無機質肥料，如智利硝石、硝酸鈣、硫酸銨、過磷酸石灰、湯姆斯磷肥、鉀鹽類等肥料屬之。

(二)有機質肥料 動物質肥料與植物質肥料兩者，俱稱爲有機

質肥料。其主要者爲(1)人糞尿、廐肥、鳥糞、蠶糞等糞尿類。(2)魚肥、血粉、骨粉、角粉等動物質肥料，(3)綠肥、蕆稈、油粕等植物質肥料。

此等有機質肥料大抵俱含氮、磷、鉀三要素，惟大體言之，動物質肥料多缺鉀、植物質肥料多乏氮、磷。其中植物質肥料播入土壤中後，能生成腐植質，尤爲植物所不可缺者。

3. 依效果之遲速而分類 依肥料效果之遲速，可分爲速效肥料與遲效肥料。要言之，無機質肥料及糞尿類之腐敗者爲速效肥料，如硫酸銨等，今日播施，甚至明日起即可見效。惟其效能，一時併發，不能蓄養。次之效果不過驟者，爲動物性肥料，更次效果較漸者爲植物性肥料，最後效果遲緩者，爲未熟之堆肥、或廐肥、骨粉、生骨、瓜、皮、毛等，因於土壤中腐敗後始能爲功也。

4. 依反應而分類 肥料又可依其反應而分類。而其反應，又可分爲化學的反應與生理的反應二種。

(一)化學的反應 肥料之化學的反應，即肥料之水溶液所呈之固有反應，如過磷酸石灰等其水溶液呈酸性反應者，稱爲酸性肥料，如石灰、草木灰等，其水溶液呈鹼性反應者，稱爲鹼性肥料。又如智利硝石等，其水溶液呈中性反應者，稱爲中性肥料。

(二)生理的反應 肥料之生理的反應，爲非其自身固有之反應，乃於土壤中經植物根之吸收作用或受微生物之作用後始現之反應。斯又可分爲生理的酸性肥料、生理的鹼性肥料及生理的中性肥料三種。

硫酸銨本為化學的中性肥料，惟施於土壤中後，銨游子  $\text{NH}_4^+$  迅被吸收，僅硫酸根游子  $\text{SO}_4^{--}$  殘存，結果生游離硫酸而呈酸性反應。此類之肥料，稱為生理的酸性肥料。

又智利硝石，本為化學的中性肥料，惟施於土壤中後，硝酸根游子  $\text{NO}_3^-$  之被吸收，較鈉游子  $\text{Na}^+$  為速，故結果鈉游子殘存，而呈鹼性反應。如此類之肥料，稱為生理的鹼性肥料。

又硝酸銨本亦為化學的中性肥料，經施於土壤中後，硝酸根游子  $\text{NO}_3^-$  與銨游子  $\text{NH}_4^+$ ，幾同時被吸收，故結果仍呈中性反應。如此類之肥料，稱為生理的中性肥料。

不僅無機質肥料為然，即有機質肥料，亦有此區別。米糠、綠肥等腐敗時，生成有機酸，呈酸性反應，故屬生理的酸性肥料，魚肥、肉粉、血粉等腐敗時生氨，呈鹼性反應，故屬生理的鹼性肥料，重要之肥料，依上述生理的反應而分類如次：

(1) 生理的酸性肥料 硫酸銨、硫酸鉀、米糠、綠肥等。

(2) 生理的鹼性肥料 智利硝石、氮石灰、魚肥、血粉、腐敗糞尿、草木灰、石灰等。

(3) 生理的中性肥料 硝酸銨、硝酸鉀、過磷酸石灰、重過磷酸石灰等。

5. 配合肥料 補給植物之養分，使其平均長育，則必須同時施用並含上述三要素之肥料，不可有所偏廢，是以配合肥料，實為必要。

肥料配合之際，第一須熟察成分肥料之反應，不可側重酸性，亦不可偏於鹼性。據過去經驗，知過磷酸石灰、硫酸銨、硫酸鉀三者混



合時，則呈酸性，故非所宜。若依此配合，則必加石灰，以中和土壤中之酸性。

第二須審察各肥料間之化學反應 推究反應起後，其有效成分，是否變質，是否逸散。例如銨鹽中混以氮石灰、湯姆斯磷肥、石灰等時，則氮揮發而去。不過磷酸石灰中混以上述鹼性物質時，則過磷酸石灰中之水溶性磷酸轉為不溶性。若不經意，貿然配合，則肥料中之有效成分，往往受損，必注意及之。次示配合肥料之數例。

配合肥料之例

品 目	氮			磷		鉀	
	全量	氨性	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	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	—
改良煙草肥料	5.0	1.0	1.5	5.0	3.5	4.0	3.5
日本果樹完全肥料	5.0	2.0	—	5.0	3.0	5.0	4.0

表中氨性氮用硫酸銨、硝酸性氮用智利硝石。而全氮量與此等氨性與硝酸性氮之差額，以有機質氮、主用大豆粕、菜種粕及其他油粕、魚粕以補給之。又水溶性磷酸用過磷酸石灰中之水溶性磷酸，其與全磷酸量之差，主由過磷酸石灰中之不溶性磷酸及前述有機質肥料中之磷酸以償抵之。次水溶性鉀專用硫酸鉀，其與全量之差，由用作氮肥之有機質肥料中之鉀以充補之。

## 第四篇 矽酸鹽工業

玻璃、陶磁器、磚瓦、耐火材料、水泥等之製造，皆以矽酸鹽爲主要原料，故此等之製造工業稱爲矽酸鹽工業。又其製造時皆置原料於窯中而燒之，故矽酸鹽工業又稱爲窯業。

### 第一章 玻璃

1. 沿革 玻璃之製造，起源甚古，至始於何代，則已不可深詰，惟於西曆紀元前 4000—3500 年之埃及古墓中，已有玻璃之彫刻發現，推定之，則至少距今 6000 年前已製造之。想穴居時代，游牧時代之民族，於捏合黏泥，以燒土器時，偶於窯之內壁，發見玻璃狀物質，遂思設法製造之。窯之內壁，所以生玻璃狀物質者，因燒窯所用之燃料爲木材，其灰分中之碳酸鉀，與窯之黏土相融合而成。

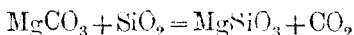
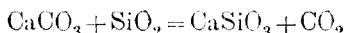
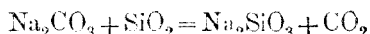
日本之始傳入玻璃約在足利時代至德川時代間，至其製法，垂至近年，研求愈精，尤以板玻璃之產額已占世界首位。1934 年板玻璃之製造額達 320 萬箱（1 箱 100 平方呎），而昔誇爲世界第一位之美國，已由 500 萬箱，降至 200 萬箱，同時占世界第二位之比利時，已自 400 萬箱減至 100 萬箱。除板玻璃外，瓶、杯之製造亦盛。

2. 主要原料及成分 玻璃爲酸性物質、鹼性物質、與鹽基性物質熔合而成之固體溶液，無一定之熔點。所用之酸性物質爲矽酸、硼

酸、磷酸等。矽酸用矽砂、矽石等。硼酸主用硼砂，間有用硼酸者。磷酸用磷酸鈉，此多用於製造光學玻璃及裝飾用玻璃。

鹼性物質用蘇打灰、芒硝、碳酸鉀等，鹽基性物質用鹼土族或其他類似之金屬氧化物。其所用鹼土族物質為石灰石、生石灰、消石灰、碳酸鋇等，金屬氧化物用鉛丹、礬土、苦土（菱苦土礦、白雲石）氧化鋅等。

此等玻璃原料，於 1300—1400° 間，強熱熔融，則蘇打灰、芒硝、石灰石、菱苦土礦等鹼性物質及鹽基性物質，與矽酸、硼酸、磷酸等酸性物質起化學反應，成各種矽酸鹽、硼酸鹽及磷酸鹽，而為構成玻璃之重要成分。



簡示之如上式，式中雖俱為偏矽酸鹽，惟實際上更生  $x\text{R}_2\text{O} \cdot z\text{SiO}_2$  及  $y\text{R}'\text{O} \cdot z\text{SiO}_2$  等，此等物質，互相熔合，成微妙複雜之固體溶液。可以通式示之如  $x\text{R}_2\text{O} \cdot y\text{R}'\text{O} \cdot z\text{SiO}_2$  或  $\text{R}_2\text{O} - \text{R}'\text{O} - \text{SiO}_2$ 。

3. 補助原料 除上述主要原料外，更加以次述補助原料。

(一)淨氣劑 玻璃原料，經熱熔融，成流動性時，則盛發氣泡。雖溫度加高，氣泡可除，但為促其發生，加速淨化，則須另加淨氣劑。亞砷酸、芒硝、鹼金屬之硝酸鹽、氧化鋅、食鹽等無機物或馬鈴薯等有機物，皆可用為淨氣劑。此等物質，於高溫度時，或揮發、或分解、

發多量氣體，可藉以驅除熔融玻璃中之氣泡，而使玻璃勻淨無疵。

(二)消色劑 玻璃中混入雜質，如鐵之化合物等，每易着色，須用消色劑以褪之。

玻璃中混有氧化亞鐵  $\text{FeO}$  時，則呈綠色，混有氧化鐵  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  時，則呈黃色。普通多兩者相混而成黃綠色。

消色之法有二。(一)為物理的方法，即加以與黃綠色成餘色之物質，如錳(紫色)、鎳(紫色)、鈷(青色)、硒(淡紅色)等，若分量得宜，即可褪色。(二)為化學的方法，即加以亞砷酸、或鹼金屬之硝酸鹽，使亞鐵化合物氧化，成為色不彰明之黃色鐵化合物。

(三)着色劑 欲使玻璃成彩色而添加之物質稱為着色劑。着色劑用重金屬之氧化物，或某種重金屬之鹽類經熱而能分解為氧化物者。此時此等金屬生着色矽酸鹽而成各種色玻璃。茲列舉其要者如此：

矽酸鎳、矽酸錳為紫色

矽酸鉻、矽酸亞鐵為綠色

矽酸鈷、矽酸銅為藍色

矽酸鐵為黃色

矽酸鈾為黃綠色之螢光

矽酸錳與矽酸鈷之混合物為黑色。

此外製紅玉色玻璃時用氯化金或氧化亞銅，製赤色玻璃時加硒。此時金、銅、硒等於玻璃中成為膠狀，因而着色。又製茶色玻璃時加木炭或焦煤，製乳白色玻璃時加骨灰或磷酸鈣，或加二氧化錫、螢石、

水晶石等。此時所加之物質，皆懸置於玻璃中，故成灰色或乳白色。

4 成分上之分類 依玻璃含有之成分，可分為次述 5 種。

(一) 鈉玻璃 鈉玻璃之通式為  $xR_2O \cdot yR'O \cdot zSiO_2$ ，略可以  $x=y=1, z=4-6$  表之，其鹼性物質用  $Na_2O$ ，鹽基性物質用  $CaO$ ，故其組成略為  $Na_2O \cdot CaO \cdot (4-6)SiO_2$ 。通常簡示之如  $Na_2O - CaO - SiO_2$ ，

鈉玻璃用以製窗玻璃、厚板玻璃、玻璃瓶、玻璃杯，及其他各種實用器具等。

(二) 鉀玻璃 鈉玻璃之  $Na_2O$  代以  $K_2O$  時，則成鉀玻璃，其組成略為  $K_2O \cdot CaO \cdot (4-6)SiO_2$ 。通常簡示之如  $K_2O - CaO - SiO_2$ 。

鉀玻璃較鈉玻璃能耐高溫，適於製理化用具。尤以含  $K_2O$  較少者，軟化溫度更高，用製燒管等最宜。

(三) 鉛玻璃 鈉玻璃及鉀玻璃之  $CaO$ ，以  $PbO$  代用之，則成鉛玻璃或稱火石玻璃 (flint glass)。其熔漿凝固較緩，故製造便利，且折光力強，富於光澤，故用製光學透鏡，飾用玻璃、及其他需強光澤之高級玻璃器等。

(四) 杜林根玻璃  $R_2O - R'O - SiO_2$  玻璃中含有  $Al_2O_3$  者為杜林根玻璃，因不起翳障，故用製燈罩。此玻璃含鹼較多 (約 20%) 故加工甚易，又因含  $Al_2O_3$  (約 3—4%)，故不失透。雖因多鹼，品質不良，惟除燈罩外，更可用製溫度計、理化用具、藥瓶、飾品等。

(五) 特殊玻璃 玻璃之主成分矽酸，一部為硼酸取代而成矽硼酸玻璃、及石英玻璃者，皆可歸入此類。

矽硼酸玻璃 減少普通玻璃  $R_2O - CaO - SiO_2$  中鹼金屬之氧

化物  $R_2O$ ，而使  $SiO_2$  之一部為  $B_2O_3$ ，所取代而成。其膨脹係數甚小，能耐溫度之激變，又為電之絕緣體。美國柯寧格公司之派勒克斯玻璃，東京電氣公司之退勒克斯玻璃，德國厄那蕭特工廠之斯普累馬克斯玻璃等皆屬之。

**石英玻璃** 以電熱或氫氧焰熔融純粹砂酐而成，其膨脹係數僅及普通玻璃<sup>①</sup>之  $\frac{1}{12}$ ，雖驟冷驟熱亦不易碎裂。石英玻璃能透過紫外線，為電之良絕緣體，故用製水銀燈管，分光透鏡，及電器、掛壩、試管、蒸發皿、三角架、燃燒管等理化用具。

5. 製造法 製造玻璃時，(1)將原料粉碎而調合之，(2)熔融之，(3)造成所需形狀，最後(4)徐冷之，即成製品。

(一)原料之粉碎與調合 用粉碎機將所需原料，碎為細粉。然後依一定比例，衡取各種粉狀原料，置調合機中以混和之。原料之配合比率，因所需之製品而異，今示其一例如次：

玻璃之種類	砂	蘇打灰	碳酸鉀	硝石	石灰石	硫酸鉛及木炭	白雲石	長石	錳	鉍華	亞砷酸
透明玻璃	100	34	15	—	22	—	4	37	0.3	—	—
電泡玻璃	100	29	15	3	3	18	—	—	—	8	0.5
酒瓶玻璃	100	32	—	2	24	—	—	—	0.25	—	0.5
窗玻璃	100	34	—	—	24	—	—	—	—	—	—

即同屬鈉玻璃，作鏡用或窗飾用之厚磨板玻璃，**鉍**分稍多，則

①普通玻璃之膨脹係數約為 0.000008。

綠色加濃，而品質變劣。至窗玻璃則所含鐵分，可達 0.3%，磨光玻璃則不能超過 0.1% 以上，而光學用玻璃，所含鐵分必須在 0.02—0.03% 以下。

(二)原料之熔融 熔融所配成之原料，必需  $1400-1600^{\circ}\text{C}$  之高温。欲得此高温，須用耐火黏土製之坩堝或熔融槽。

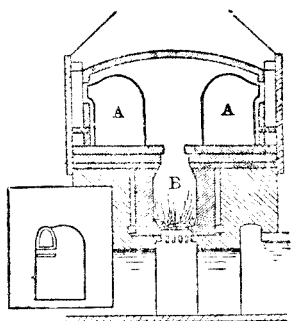
坩堝若用小爐，可取數個並立，若用大爐，可仿右圖，貓壺式器 A，有 6—12 箇，沿爐周列成圓形，壺口悉向爐壁，於下方 B 部燃煤，自坩堝之側面加熱。

此式坩堝之口，可插入吹管，撮取熔漿，以吹之成器。酒瓶、燒瓶等，可用此小規模作業製之。

熔融槽如右圖，形式與製鋼用之西門子式相同，亦由設有廢熱利用裝置之反射爐以加熱。此爐一度生成大量之玻璃熔漿後，則窗玻璃或酒瓶等之成形工作，可以連續不輟。

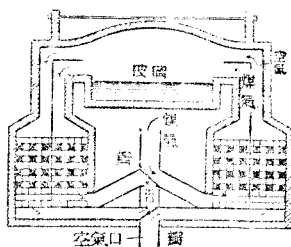
(三)成形 由熔漿製成器物之方法，隨製品之種類而異。惟大別之，有人工吹成形法及機械吹成形法二種。

(甲)人工吹成形法 最簡單者，用吹管尖端，撮取熔漿，以口吹之，漸漸膨大，外由模型範之，使之成器。燒瓶類水杯、酒瓶、及各種



第四三圖

熔爐玻璃原料所用之坩堝



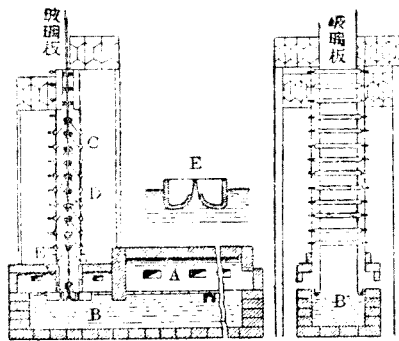
第四四圖 玻璃原料之熔融槽

理化用玻璃器等，多用此法製之。

又窗玻璃之製造，亦可應用此法，即用人工吹成圓筒，而後截取兩端，復剖割之，置延展爐中，輾成板狀，是為比利時法。

然此法造成之製品，互相參差，不能劃一，故不適於大量生產，今已漸改為機械吹成形法矣。

(乙)機械吹成形法 窗玻璃、酒瓶、汽水瓶、牛乳瓶等皆可用此法製之，今舉由孚科式及科爾柏恩式以製窗玻璃之法為例以明之。

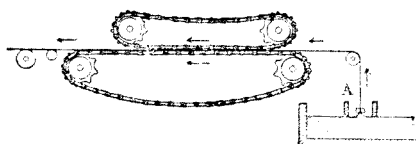


第四五圖 孚科式板玻璃製造機

孚科式為比利時人孚科(Fourcaet)氏所創，熔融爐 A 之前部，造一溝形之汲引窯 B，窯之直上，裝有引上機 C。藉引上機之力，使玻璃熔漿，引為板狀而出，此時因其表面張力，幅面漸次變狹。玻璃引出後，即有由機械迴轉之多數滾球，挾之上舉。又裝有滾球之處，設有徐冷室，玻璃漸向上昇，漸被冷卻，至出閘時，可截斷之，即成板玻璃。應用此法，可製厚達 6—8 mm. 之玻璃，玻板鏡面等多用之。



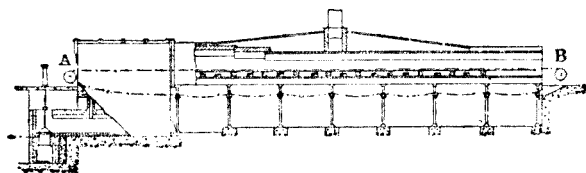
科爾柏恩式爲科爾柏恩(Colburn)氏所創，初將玻璃垂直引上，約探出 1 m. 時，爲防其因表面張力而變狹，特用耐火製之滾球，夾於板玻璃之兩面。向水平引出之玻璃，途經徐冷室，俾內部分子可以均勻配列，至出窯時，還可切成適當大小。此式造成之玻板，厚可達 6—8 mm。



第四六圖 科爾柏恩式板玻璃製造機

(四)徐冷 成形之玻璃器具，若驟經冷卻，則分子之配列零亂，易於破裂，可一度加熱，達適當溫度，乃漸使冷卻，此法稱爲徐冷。

行徐冷時，於小規模工場，可用小冷窯，將成形之製器，置於其中，於焚口燒煤或焦煤，使其溫度稍高於最高徐冷溫度，換言之，即於  $600-650^{\circ}$  間熱之，少頃停止燃燒，隨即封閉焚口，放之使冷，俟達常溫，乃啓封以取出製器。惟此法需時較久，需 5—10 日。



第四七圖 隧道式徐冷室

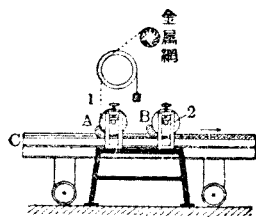
大規模者，可用隧道式徐冷室。隧道中裝有鍊條，且於隧道軌上，裝以推車，而以成形物載於其上，緩緩移轉，由入口達最高溫度之

處，而後徐徐冷卻，同時自動運出口外。應用此法，約經 10—12 小時，即冷達常溫。

前述用孚科式以製窗玻璃時，於其上部設多數滾球之處，有垂直形之徐冷窯，用此裝置，則 6—8 mm 厚之板玻璃，僅須數分鐘，即能自 1000—1100° 冷至常溫。

### 6. 玻璃依製品而分之種類

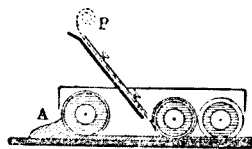
(一)厚板玻璃 厚板玻璃類今日幾悉用機械方法以製之。此法使溶融槽流出之玻璃熔漿，流於臺板之上，而連續展壓之，使成板狀。此板玻璃置研磨機中以磨光其兩面，使起光澤。鏡玻璃、陳列櫥窗玻璃、汽車窗玻璃等多用之。又展壓時，輾軸或臺板面上，若刻有凹凸之文字或商標，則壓成之板玻璃面，亦現出凸凹之文字或商標，如蓋鋼印者然。



第四八圖 夾肉麵包法

臺 C 依箭頭方向移動，熔融的玻璃 A 經輾輪 1 壓成薄板，並於其上置金屬網。熔融的玻璃 B 再經輾輪 2，於其上壓成玻璃，互融而製成夾網玻璃。

(二)夾網玻璃 板玻璃之中心，嵌以金屬網時，既可增加其強度，又設或玻璃碎裂時，破片可不致飛散。製造之法有夾肉麵包法(Sandwich process)。即在上下二枚玻璃板間，夾以金屬網而成，又有固溶法，即將玻璃展壓成適當厚度，乘高熱未退狀如濃飴時，壓入金屬網而成。金屬網以鐵鎳合金(Platinite 合金，鐵 54%，鎳 46%)製



第四九圖 固溶法

將熔融的玻璃 A 壓至一定的厚度，並於高熱，將金屬網壓入。

成者為佳，因其膨脹係數，與玻璃相同也。

(三)毛玻璃 製毛玻璃之法：(1)玻璃上撒布金剛砂而磨砥之，(2)取原料用之矽酸粉，藉壓榨空氣，強吹於玻璃板面，板面受此種機械的衝突作用，起無數傷痕，遂不透明，(3)用氫氟酸或其他氟化物以腐蝕之。

(四)安全玻璃 不碎玻璃 普通玻璃之質脆，稍受打擊，每易破裂，不特玻璃受損，有時傷及人體，為補此缺陷，遂有安全玻璃之製造。賽璐珞、賽路仿等玻璃類似品，是其一種，惟應用較廣者，則為三板玻璃(Triplex)。

三板玻璃之製法，將玻璃拭淨，注以膠液，勻塗面上，然後通以清淨之暖空氣以乾燥之，則生厚約 0.01mm. 之膠膜。更於另一玻璃板面塗以賽璐珞之溶液，乾後形成薄層，由此而得之兩枚玻板中間，夾入預浸於酒精之賽璐珞板，然後置水壓機下，以密着之。

近來之製法更簡，於二枚玻璃板面，各塗以能與膠及賽璐珞相作用之膠着劑，而夾入賽璐珞板，置水壓機下壓合之。

## 第二章 陶磁器

1. 沿革 土器之製造，起源最古，埃及古代，於西曆紀元前 5000—1700 年間所製之土器，至今陸續發掘而得。日本於古石器時代，亦已製造繩紋土器、彌生式土器、祝部土器等。

陶器之製造，於古埃及，起於西曆紀元前 3000—1700 年，後經巴比倫、敘利亞而傳入伊朗。更由伊朗經亞刺伯、西班牙、意大利而傳

入法、德、英等國。我國之陶器與土器，起源頗早，惟據云陶器之製造，係由西域所傳入者。日本後堀河天皇時代，有名加藤四郎左衛門景正者，渡海而來我國宋朝，習製陶之術，歸國以後，於瀬戶開窯，至今瀬戶陶器，猶享盛名。

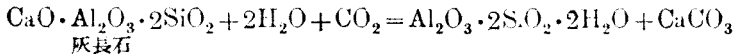
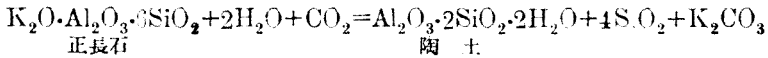
磁器之創製，有始於埃及上代之說，實則當時所製者，有類乎矽酸質陶器，惟稍堅緻而已，推究其始，當為我國所創，於紀元前 200 年頃，已製造之，惟傳習不廣，垂至宋代，方稱發達，乃傳入高麗日本等地。日本之磁器，雖足利時代，業已傳入，惟至豐太閣征伐朝鮮時，遣諸侯返國，有高麗陶工，隨之而歸，至是製造始盛。至於歐洲，於 18 世紀之初(1709)，在德國偶然發現磁器後，傳入奧、俄、法等國，是則較我國遲後多矣。

日本之製陶業，於德川時代，已甚發達，惟維新之始，忽焉衰落。至明治中頃，為歐洲新法所刺激，研求遂精，產額漸增，至最近年產額約 8500 萬圓，輸出額約 3600 萬圓，足以誇示世界。

2. 原料 陶磁器之原料，大別之有(1)黏性原料，(2)不黏性原料，(3)熔融原料。

(一)黏性原料 黏性原料為陶磁器之主要原料，混於素土，使帶黏性，而便於挺型。普通所用者為黏土，其純粹者稱為陶土、磁土或高嶺土。

構成地殼之岩石中，如花崗石、石英粗面岩、石英斑岩等長石類及輝石類、雲母類、角閃石類等，皆屬於鹼土或鹼之矽酸鹽土，此等岩石，受風化作用，則分解如次式，成為陶土  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。



此分解生成物，殘留原處，堆積成層者，稱為殘留黏土或一次黏土，又此分解生成物，受水流風力等作用而移積他處者稱為沉積黏土或二次黏土。一次黏土為陶土與砂石之混合物，其中鹼金屬之碳酸鹽等，已隨水溶去，故品質較純，二次黏土，當轉移之際，混入有機物，無機物等，故多着色。混入有機物之着色黏土，燒成後每成白色。此物於日本俗稱木節黏土。日本陶磁器之原料，最重要者為蛙目黏土，是為花崗岩之一次高嶺土稍經移動者，其中含多量砂石。

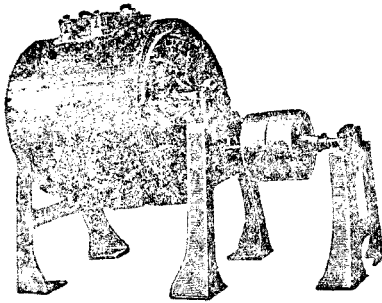
此外二次黏土含多量氧化鐵等雜質而呈黃色者，稱為炆器黏土，其雜質更多，土質尤劣者為頁岩、壤土、黃土等，祇能用為劣質陶器之原料。

日本之陶磁器原料，除上述黏土外，最重要者，為長石質岩石之半分解物。此為石英粗面岩、安山岩等之一部，分解而成陶土者，其中含多量之鹼及矽酸。

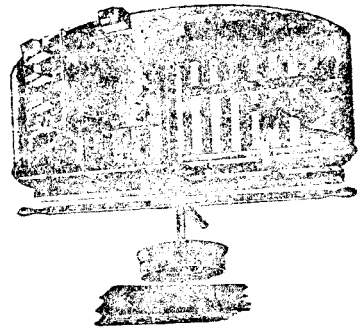
(二)不黏性原料 普通所用之不黏性原料，多為矽酸。因黏土之黏性過強，不易型製，且乾燥燒成時，收縮過多，易起龜裂，故必加此原料，使其黏性，減至適度。又不黏性原料，於燒成時，能與其他成分結合，而增加陶磁器之強度。所用之矽酸原料，普通為石英、砂砂、燧石等。

又黏土曾經煨燒，而碎為粉狀者，亦可供此用。

(三)熔融原料 黏性原料與不黏性原料之耐火度俱高，故其粒子，熔融甚難。為降低其溶點，須加以溶融原料。普通所用者為正長石，此外斑岩、石英粗面岩等長石質岩石，亦可用之。



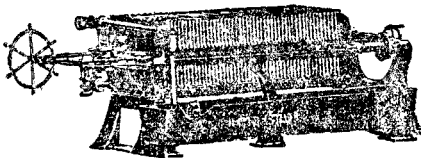
第五〇圖 大鼓形粉碎機



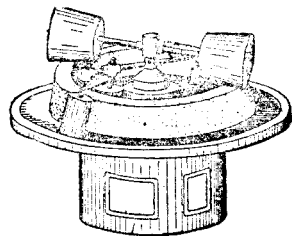
第五一圖 混和機

上述原料適當調合後，置鼓形粉碎機中，加以水，俟完全混合粉碎以後，移入混和機中，不絕攪拌之，同時應用唧筒，將混和機內之泥水，吸入壓濾機中，榨去其水，然後入土練機中，充分捻捏之。

3. 成形 由上法所得素土，製成各種陶磁器形，謂之成形，成



第五二圖 壓濾機



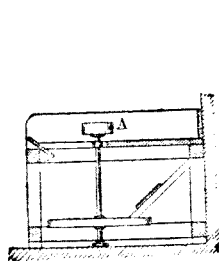
第五三圖 土練機

形之法，主要有次述五種。

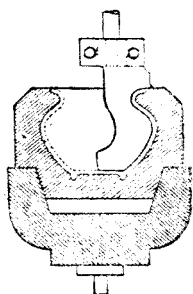
(一)手工法 玩具、塑像或特種美術細工等，多由手工以製成之。

(二)轆轤法 縱軸旋轉轆轤之板上A(第54圖)，載以素土，用手足或藉動力以旋轉之，同時用指尖抵抑其上面，則土向四週平廣，又或以兩手壓其外部，則土向中心圍聚，故可隨製成圓形。

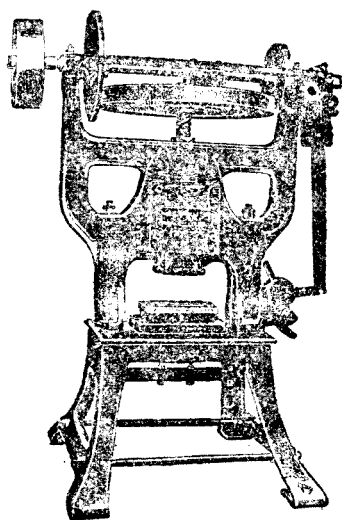
(三)模型法 用木型、素坯型、石膏型等，將素土壓合，範為器形，此法適於大量生產，所成製品，式樣相同，無參差不齊之憾。



第五四圖 轆轤



第五五圖 模型法



第五六圖 強壓法

(四)流簞法 造石膏模型，灌以適當之素土泥漿，放置少頃，則石膏吸收水分，而一部泥漿，遂附着於型之內壁。倒出殘餘之泥漿，少選成形之器，自與模型脫離。茶杯、食皿、花瓶等皆由此成形。

(五)強壓法 金屬模型中，置以素土，由上部加以強壓，使之成

形。房屋壁面下部所砌之磚等，多由此法成形。

4. **乾燥** 初成器形之生坯，含有水分，若逕加高熱，則水分驟散，或起龜裂，或至破損，故必先乾燥之。昔皆置之自乾，惟需時甚久，故今多改用人工法。法於乾燥室中，設有棚架，將生坯列置其上，通以大氣或加熱之空氣，以收其濕，或將生坯，列於燒成窯之四周，藉素燒或本燒時之餘熱，以乾燥之。大量製造時，可用隧道式乾燥法，與製玻璃時所用者相同。

5. **釉藥與施釉** 釉藥施於陶磁器之表面，用以杜塞氣孔，防止液體氣體之滲透，且使生光澤，增加美觀。依釉藥之化學成分言之，實為玻璃之一種，為矽酸、硼酸等酸性物質與氧化鉛、石灰、礬土、鉀、鈉等鹼基性物質而成之矽酸鹽之固體溶液。

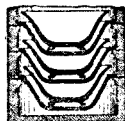
釉藥之種類不同，以矽酸鉛為主成分，其中加少量礬土、石灰及鉀而成者，色透明而熔點低，稱為軟質釉，主施於陶器。反之以長石質即鉀、石灰、礬土等矽酸鹽為主成分者，色透明而熔點高，稱為硬質釉，主施於磁器。又前述釉藥中，加以10%之失透劑，如氧化錫、氧化銻、螢石、磷酸鈣等，於釉藥中懸置為膠狀，致失透明而成白色。斯稱為瑔瑔釉，製瑔瑔器時皆用之，亦有用以施於陶器者。

釉藥或施於生坯，或施於素坯。生坯質粗而肉厚者，多逕施釉藥。素坯施釉時，先加水於釉藥調成漿狀，而以坯器浸於其中，以吸附之（浸施），或用杓撇取釉藥，注於坯面（淋施），或用毛刷塗之（塗施）或用噴霧器噴之（吹施），方法不一。此外又有施揮發釉之法。揮發釉主施於瓦器，瓦器燒成時，俟達所需高溫，乃投潮濕之食鹽於窯



中，則食鹽揮發，附着於器物表面，生一種矽酸鈉，亦具釉之作用。是又稱為食鹽釉。

6. 裝窯 成形之坯，於乾燥後，疊置窯中以燒之，若為土器類等，可逐層累積，所應注意者，即列於下層者，須不使過受壓力，若為已施釉之陶磁器，則須載於棚架之上，或藏於盂鉢之中，以防釉藥之互相



第五七圖 裝窯所用之鉢

熔着並避免煙煤粉屑之沾染，及全部安置停妥，乃昇火熱之，惟焰與坯不可直接接觸，須加注意。

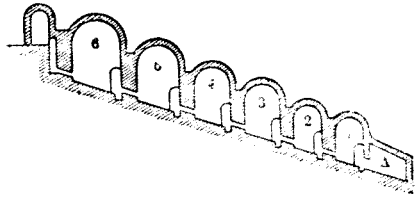
7. 燒成 坯經乾燥後，質脆而易碎，故處理不便，是以在施釉本燒之前，須先熱之，以堅固其質。是稱為素燒，經素燒之坯，稱為素坯。然陶磁器不必悉經素燒，皆視生坯之性質而定，有可省免，逕即施釉本燒者。又素燒與本燒之溫度，依器種類，而有加減，本燒之溫度，亦不必定高於素燒。例如磁器，普通素燒之至  $900^{\circ}$  左右，乃施以硬質釉，然後復熱之至  $1400^{\circ}$  上下，斯素坯之本燒與釉藥之熔融，同時並進，遂成製品，惟時有省却素燒者。陶器普通素燒之至  $1200^{\circ}$  左右，乃施以軟質釉，復於較低之溫度熱之，使其釉藥熔附於表面而成為製品。

燒成窯之種類不一，今述其主要方式二三種如次。

(一) 單一窯 僅有一窯，裝窯、燒成、冷卻等工作，悉於其中行之，此適於小規模之製造。

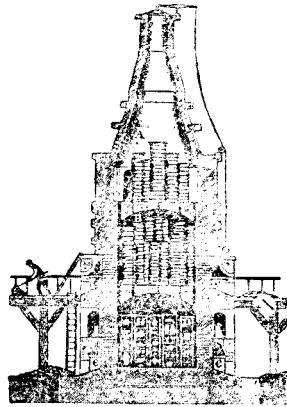
(二) 登窯 日本之登窯，半為連續者，如第 58 圖所示，窯室

5—7 筒，列如階梯，各室之頂部拱壁，幾成半圓形，至其底面，皆稍向後方傾斜，最前室 A，為薪之燃燒室。室間之隔壁下方，開多數狹孔，是為火焰之通路。燃燒室以次稱為第 1 間，第 2 間等，內俱可積坯器。惟第 1 間有不置坯器者，又稱為捨間，用以調節火焰，平均火力。



第五八圖 登窯

(三)昇焰式圓形三層窯 右圖是其概略，第一層 C，火力最強，用為本燒，第二層 B，火力稍弱，用為本燒或素燒，第三層火力最弱，作素燒或乾燥用。

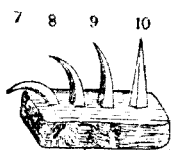


第五九圖 洋式陶磁器窯

(四)隧道窯 是為大量生產用之一種窯形為長隧道式，與乾燥用者相同（參閱前述之隧道式乾燥室），隧道軌道上，載有推車，將坯器置於其上，漸向他端移動，途中受煤或煤氣燃料之熱，遂成製品。此窯多用燒磚瓦。

8. 火力 最初數小時內，加熱極緩，僅漸至 $120-130^{\circ}$ ；俟坯中吸收之水分發散後，溫度逐漸升高。惟自 $600^{\circ}$ 至 $800^{\circ}$ 間，應加注意。因陶磁器之主要原料為黏土  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ，其中含有水分，此水分於 $600-800^{\circ}$ 間，即漸發散，若加熱過驟，則內部分子配列不勻。

或易起龜裂，而品質變劣。迨過此溫度，加熱不妨加速，至燒成所需之溫度而止。由是鹼類與矽酸或矽酸鹽相結合，成複雜之矽酸鹽。本燒時用還原焰，因原料中每雜有鐵分，難於避免，用還原焰，所以防其着色也。



第六〇圖

塞革爾氏示溫熔錐  
將錐置於窯內，可由其尖錐熔融而與層面相觸之次第，以測定窯內之溫度。

號 數	溫 度	號 數	溫 度
		8	1250
02a	1060	9	1280
01a	1080	10	1300
1a	1160	11	1320
2a	1120	12	1350
3a	1140	13	1380
4a	1160	14	1410
5a	1180	15	1435
6a	1200	16	1460
7	1230	17	1480

本燒之時間，隨窯之大小，器之種類，而有增減。速者 10 小時，遲者 50—60 小時。

燒成之溫度，陶器與磁器不同，磁器中之硬質磁器需熱較高，約 1280—1435°，軟質磁器需熱稍低，約 1100—1250°。

炆器不須素燒，通常施以食鹽釉，約熱至 1350° 而成。陶器普通素燒至 1150—1300°，乃施以軟質釉，本燒至 1100° 而成。近來流行之硬質陶器，為富於矽石之素土中，加以有強黏力之耐火黏土及少量長石，使便於型造，而後熱至 1280—1300° 而成。土器之原料，為不純之黏土，多不施釉藥，約熱至 800—950° 而成。

9. **冷卻** 經燒成後，若為單一窯與登窯，則封閉窯門，遮斷煙道，放置之，使自冷卻，此法約需 5—7 日。又若為隧道窯，連續加熱者，亦連續冷卻之，此法約需 1—2 日。

10. **着色** 陶磁器之着色，可於釉藥原料中，加以金屬之氧化物，恰與玻璃之着色相同。此等氧化物與矽酸化合，生各種矽酸鹽，而呈各種彩色。又有更施綵繪，以作裝飾者，則復有底繪面繪之別。底繪施於釉藥之下，面繪施於釉藥之上。因之若用面繪，更須再加熱至 600—700°。

11. **分類** 由上法而得之陶磁器，因性質不同，可分為四類。

(一)**磁器** 原料用純粹之陶土，燒成溫度約 1280—1435°，稍透明或半透明，為緻密堅硬之玻璃質。其生坯不能吸水，叩之音響清越，普通皆施以硬質釉。

(二)**炻器** 燒成溫度約止於 1350°，其原料黏土，混有金屬之氧化物，故不透明，為着色之堅硬矽石質。生坯不能吸水，叩之則發清音，多不施釉藥，或僅施簡單之食鹽釉。

(三)**陶器** 原料為陶土，稍不純粹，燒成溫度，較前者為低，普通約 1150—1300°，施以釉藥後，本燒至 1100° 即成。其生坯能吸水，施以透明或不透明之釉藥。

(四)**土器** 原料為黏土，品質低劣，且燒成溫度較低，僅約 800—950°，故質脆而不堅，色不透明，且多細孔。生坯能吸水，以舌端抵之，便能吸着。普通多不施釉藥。

### 第三章 水 泥

1. 沿革 水泥之製造，發源於古埃及、希臘、羅馬時代，當時已知用石灰、火山灰等，以興土木，俟後逐漸改進，經羅馬水泥、石膏、天然波特蘭水泥等而造成今日之波特蘭水泥。

波特蘭水泥多大規模製造，其生產量與消費額，幾占全體水泥之80—90%，故一般單稱水泥者，即指波特蘭水泥而言。

波特蘭本英國一島名，該地所產石料，一般土木建築，多採用之，時於1824年有一名阿斯普丁 (Aspdin) 之從事磚業者，用石灰與黏土，製成水泥，經硬化後，色樣與波特蘭之石料酷似，遂假其名。惟更早於此，於1810年有多勃 (Dobbs) 氏，於1818年有維卡特 (Vicat) 氏，於1822年有夫羅斯特 (Frost) 氏者，皆用石灰與黏土，同樣製成水硬性水泥，但阿斯普丁氏將夫羅斯特氏之法，稍加改良而已。至今言水泥者，每歸功於阿斯普丁氏，而其餘諸氏之名多不彰。

俟後英國對於阿斯普丁水泥之製造，研求漸精，至19世紀中葉，傳其法於歐洲大陸，始興於法，更昌於德。後有密卡埃利斯 (Michaelis) 氏悉心研究，貢獻殊多，後人以此為基礎，因之進步益速。至19世紀末，美國施之於大工業，而歐洲各國多仿之。

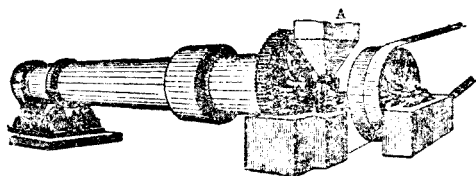
日本於明治初年，傳入水泥製法，至大正初年，鑑於美國之大工業化，遂有倡之者，迨入昭和後，發達特速，1933年之生產額達480萬公噸(2800萬筒)，約占世界生產額(4700萬公噸)之 $\frac{1}{10}$ ，今日其生產量與消費額，已占世界第二位。

2. **原料** 波特蘭水泥由以含有矽酸、礬土、氧化鐵等之黏土質原料及以石灰爲主成分之石灰質原料，適當混和後，加以強熱，幾將熔融，乃粉碎之即成。是以水泥之原料，簡言之，即石灰質原料與黏土質原料。

(一)**石灰質原料** 所用石灰質原料多爲石灰石與白堊。日本不產白堊，但多石灰石，擇其含碳酸鈣分 80—98%，尤以含 90—95% 左右者，用爲原料。此外，泥灰石、黏土質石灰石、水泥岩、鼓風爐礦滓等亦用之。

(二)**黏土質原料** 所用黏土質原料，多爲黏土。黏土爲不純之燧土，其中所含矽酸對所含礬土之比，在 3—4:1 者，即所謂矽酸質黏土，可用爲水泥原料。此外頁岩、片岩亦可應用。

3. **原料之粉碎與混和** 上述二種原料，即石灰石與黏土，分別破裂成粗粒，更粉碎之，令成細末，其配合之比率，務使所生水泥，達規定之水硬率爲度，而加減之(大約石灰石 3 對黏土 1)。配合後，置各種粉碎機中，使成爲微粉，同時完全勻和之。

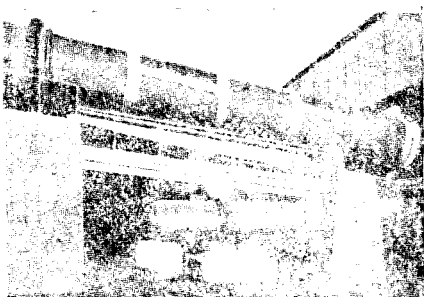


第六一圖 管磨機 (Tube mill)

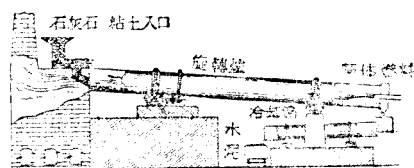
內部裝有多數鋼球，圓筒旋轉時，因鋼球之衝擊與摩擦，極易使混合物料粉碎，混合物料係由 A 裝入，而粉末則由他端取出。

4. **燒成** 大量生產者，多用旋轉爐。旋轉爐為一鐵板製之圓筒，長約 60m.，或更過之，徑約 3m. 餘，其內壁成自耐火磚，兩端位置，稍有軒輊，其旋轉速度甚緩，約數分鐘一次。燃料為煤粉，藉壓縮空氣之力，自下端吹入。點以火，則發高熱燃燒，溫度達 1420—1430°。

爐之上端，為原料粉末之入口，經熱後，原料中之石灰、矽酸與礬土，起化學變化，生矽酸鈣與鋁酸鈣之混合物，約半經熔融，成為燒塊 (Clinker)，隨爐之旋轉，自下端而出。



此燒塊移入粉碎機中，碎為細末。惟此種水泥，凝結過速，必加 2—3% 之石膏以緩和之。此後置粉碎機中以碎之，同時石膏受粉碎時所發之熱，成為燒石膏  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ，因而能收調節凝結之效。

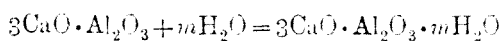
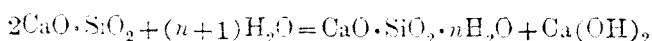
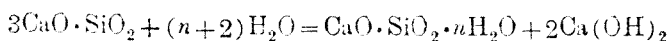


第六二圖 製造水泥之旋轉爐

5. **性質** 水泥為灰白色之細粉，其主要成分為矽酸、氧化鋁及石灰，並含氧化鐵及少量之鎂。其比率約為矽酸 22—23%，氧化鋁 5—7%，氧化鐵 3%，石灰 61—65%，鎂 1—2%，硫酐 1—2%；其含有之主要化合物為矽酸三石灰  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ，矽酸二石灰  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ，鋁酸三石灰  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ，鐵酸二石灰  $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  等。

水泥中加水拌和，先成泥漿，漸次固化。此稱為凝結，凝結之時，

若受壓縮，則至崩裂。凝結以後，始漸強固，此稱為**硬化**。凝結與硬化之所以起，因水泥中之主要化合物，即矽酸三石灰、矽酸二石灰、鋁酸三石灰等，與水混和時，則起水解作用如次式，其生成物初為非結晶質，繼漸現微晶，此晶體蔓延生長，終至全體硬化。



因之此等水和物，於砂與砂、砂與砂礫、砂與砂礫與鐵筋鐵骨之間，黏合固結，雖受任何強壓，不易崩裂。

波特蘭水泥與水拌和後，經1小時，開始凝結，約10小時而畢。凝結以後，約經7日，始漸硬化，歷28日，則完全堅固。因需時較久，故用於築路，則不能隨即通行，用於建築，則工務不克加速，為補救此缺陷，遂有高級波特蘭水泥及礬土水泥之製造。

6. 高級波特蘭水泥 凝結時間，與普通水泥相近，惟凝結後之硬化，則遠較普通水泥為速。詳言之，普通水泥，於28日後，始現其耐壓力，而高級水泥，則僅需4日。

高級水泥之製法，與普通水泥相同，所異者即(1)精選成分均一之黏土與石灰石為原料，(2)調合比率，絕對均勻，毫無二致，(3)原料完全碎為微粉，(4)燒成溫度約高50°，即普通水泥為1420°，而高級水泥為1470°，(5)已燒成者，使之驟冷，(6)燒塊與添加物(石膏)混和均勻，(7)燒塊碎為極微之粉末。要言之，即所用原料，俱經精選，一切操作，倍加縝密，毫無疏略，絕不苟且，則其製品，即為高級波特蘭水泥。



7. **礬土水泥** 礬土水泥所用之原料爲高礬土與石灰質，石灰質原料多用普通之石灰石，高礬土原料多擇鐵礬石  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。石灰石與鐵礬石約等量混和，置電爐中，加熱熔融後，流注而出，使之驟冷，然後碎之爲細粉，是即礬土水泥。

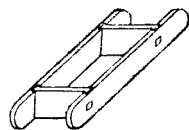
其成分爲石灰 35—45%，氧化鋁 35—40%，矽酸 5—10%，氧化鐵 5—15%。此水泥之特質，爲不被含硫酸鈣、硫酸鎂之水所侵蝕，海水不能腐爛之，稀硫酸少能溶解之。其耐伸強度與普通水泥相似，惟耐壓強度，則遠過之。又硬化極速，普通水泥於 28 日後，始能耐壓，而此僅需 1 日。故此水泥，用以築路，則隔日即可通車，用於建築，則工程進展頗速，然以原料價昂，製品遂貴，故猶應用不廣。

8. **鼓風爐水泥** 冶鐵業中，熔礦爐生副產礦滓，此亦可用製水泥，礦滓投於水中，碎爲粒狀，乾燥後加以石灰石，使輾爲細粉，乃置旋轉爐中，以燒成之，即得燒塊，此燒塊中，混以等量之新生礦滓，然後粉碎之，即成鼓風爐水泥，或稱礦滓水泥。鼓風爐水泥，較之普通水泥，不但並無遜色，且優點較多，惟比重稍小而已。此水泥對含鹽類之水如海水溝水等，抵抗力較強，故海濱、溝渠等工程多樂用之。

## 第四章 磚 瓦

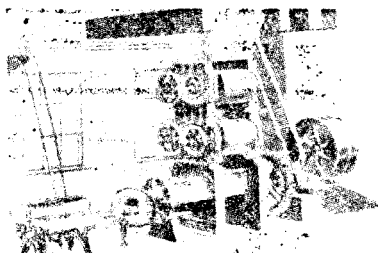
1. **紅磚** 原料爲黏土，取含有砂礫，黏性較少者。此種磚之所以呈紅色者，因含有氧化鐵達 4—5% 之故。如黏土之黏性過大，可以砂作脫黏劑。成形之法，有手工法機械法兩種，手工法取木型如第 63 圖所示，實以練土，以槌築之而成。機械法不一，大量生產者，多

用壓出法，法藉機械之力，將練土壓出，同時以金屬線截斷之，使成適當大小，次形狀歪斜者，悉修正之，經乾燥後，累積窯中，以氧化焰燒之。所用之窯，可用登窯隧道窯等，與陶磁器所用者相同。



第六三圖 用手工法以製磚之成形機

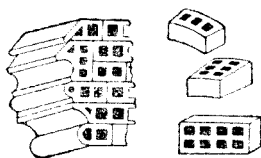
2. 耐火磚 所用黏土原料，揀能耐較高之溫度者，即用所謂耐火黏土，於1300—1400°之高温燒之，乃碎之成粉，即成所謂燒粉。此燒粉中，混以適量之生耐火黏土（未經煨燒者），使帶黏性，然後加水練之，俟成形、乾燥後，復於1300—1400°燒之，即成製品。此種磚稱為燒粉磚。



第六四圖 用壓出式以製磚之成形機

又燒菱苦土礦，使成燒塊，乃碎之成粉，混以適量之耐火黏土，使之成形乾燥，然後燒之，即成苦土質磚。又加耐火材料，如加蠟石者，成蠟石質磚，加砂石者，成砂石質磚，加多量礬土者，成高礬土質磚。

3. 漏空磚 原料中加木炭、粉炭、鋸屑等，混和後使之成形，或取有空洞之裝置，將練土壓逼透過之，由此成形者，中亦漏空，乾燥後燒之，其中可燃物燒失，即成漏空磚或輕磚。



第六五圖 漏磚

4. 裝飾磚 裝飾磚，即普通磚之施釉者。所用釉藥，與陶磁器所用者略同，惟通常僅施以食鹽油，即行將燒成時，投食鹽於窯中，

則食鹽揮發分解，所生之鈉，於燒成磚之表面，與矽酸鋁熔融合成，成一種長石質，亦具釉藥之作用。

5. 各種磚之用途 紅磚多用於建築土木工程，其需量甚多，惟日本自大正 12 年震災後，知紅磚缺乏耐震力，故一時用者遂減。然紅磚若砌合工整，耐震力並不過弱。

漏空磚重量較輕，用於建築。

耐火磚能耐高強熱，故製鐵工場及其他需高溫之工場，皆必用之。

裝飾磚用砌於鋼骨水泥建築之外表。因鋼骨水泥建築，外呈灰白色，且易生龜裂，被水侵入後，鐵骨受損，每生危險，故砌以裝飾磚，一增美觀，一以防水。

6. 瓦 瓦之原料為不純之黏土。此瓦之黑色，乃行將燒成尚未冷卻之前，以還原焰燒之，使炭粉附着瓦面而成。昔多用松葉燒之，今多改用煤。或於火焰入口，注以油質，則油分解，生成炭粉，亦附着瓦面，而成黑色。

## 第五章 珐瑯器

1. 珐瑯 珐瑯為塗於金屬器物表面之釉藥。金屬器物雖甚堅牢，但易生銹。玻璃、陶磁器等，雖不生銹，但易毀損。採兩者之長而去其短者，是為珐瑯器。珐瑯之施於鐵器表面者，為不透明着色玻璃質，施於景泰藍者，為透明玻璃質。

日本珐瑯器之產額，1934 年約為 1500 萬圓，較 3 年前（1931 年）

約增 2 倍。此多於中小工場中製成，在日本頗稱發達。

2. 琺瑯器之製法 琺瑯器之底板用軋鋼板或鑄鐵板，而用軋鋼板者尤多，因其中少含硫黃，不致侵蝕琺瑯也。先用模型，藉壓榨機之力，將軋鋼板軋成器形。初成器形者，多生皺襞，須軋平之，且器緣銳利，每易傷手，須曲成楞邊。又此等操作中，底板常受打擊，因之分子配列，不甚整齊，須入窯燒之，於  $600-700^{\circ}$  間，經熱 5—6 分鐘，使其分子之位置固定，兼以去其附着之油分。斯稱為注燒。次除底板所生之鏽，須以稀硫酸或鹽酸滌之，再以碳酸鈉及水沖洗。

所用之琺瑯，與陶磁器之釉藥相似，於長石、矽石（或矽砂）、黏土、硼砂（或硼酸）、碳酸鈉等主要原料中，加以硝石等氧化劑，冰晶石、螢石、氧化錫、氧化銻等乳濁劑，氧化鈷等密着劑，並加各種重金屬之氧化物為着色劑而成。此等原料，碎為粉末，適當調合後，置熔融釜中，熱成飴狀，乃注入水中以固化之。固化後碎為細粉，混以適量之蛙目黏土，使帶粘性，再加水拌成泥漿，塗於鐵器表面，入窯燒之，於  $800-900^{\circ}$



第六六圖 施釉窯  
施面釉的面盆由窯內取出狀況。

間，經熱數分鐘，則釉藥熔着，忽生光澤。斯稱為底施琺瑯。又另取長石、矽石、硼砂、碳酸鈉、硝石、螢石、二氧化錫等，混和以後，仿製底施琺瑯之法，同樣熔融固化之，然後碎為粉末，混以蛙目黏土，加水拌成漿狀，再塗於器面，置窯中強熱之，有頃，即熔融而生光澤，成純白

色。斯稱爲面施琺瑯。

3. 景泰藍 景泰藍所用之琺瑯，係石英、鉛丹中，加以多量硝石，以增其熔融性而成。法於銅器表面，嵌以金、銀、銅等細線，勾成人物山水等輪廓，其間填以着色之琺瑯粉末，燒成後磨光之而成。

## 第五篇 金屬之冶金工業

### 第一章 原礦及一般冶金法

1 原礦 天然之礦物很少成自然金屬產出而多成化合物，如氧化物、氫氧化物、硫化物、碳酸鹽、硫酸鹽、硝酸鹽、磷酸鹽、矽酸鹽、鹵化物、砷化物等，其種類甚多，惟主要金屬之大部，則多為氧化物、氫氧化物、硫化物、碳酸鹽、及自然金屬。

此等礦物中，適於提取金屬而不悖經濟原則者，稱為某金屬之原礦。例如黃鐵礦  $\text{FeS}_2$  之純粹者，含鐵約 46.7%，惟於今日工業中欲採取此鐵，頗為困難，故非鐵之原礦。反之石英中含金百萬分之五左右者，可以取金，故為金之原礦。

原礦中含多量金屬，且該金屬成單體或氧化物而存在，即或不然，成硫化物、碳酸鹽、氫氧化物而易轉為氧化物者，始稱優良。勘察原礦存在之地點，調查可供採掘之分量的工作，稱為探礦，根據探礦之結果而採掘原礦，謂之採礦。

採得之礦物，除有用礦物以外，復混有有害礦物與岩石等，故揀剔之，使有用礦物之成分提高，又其成大塊者碎裂之，成細粉者團練之，務使成適當大小，以便於冶金，此種操作，稱為選礦。

2. **冶金法** 由原礦或由已經選礦後之礦石中，提取金屬或合金而使所得純度，足供實用者，此種操作，稱為**冶金**。

冶金之法，因金屬之性質，原礦之組成，及雜質之種類而異，惟便利起見，大別為三種，(1)還原冶金法，(2)電解冶金法，(3)特殊冶金法。

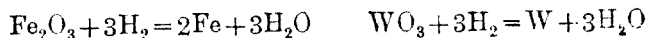
(一)**還原冶金法** 金屬氧化物中加以適當之還原劑，使還原而分離金屬。因所用還原劑之種類，又可別為三種。

(甲)**藉碳或一氧化碳以還原之法** 鐵、錫、鋅等金屬，游離本領較小者，於其氧化物中，加以碳或通以燃碳而生之一氧化碳，使還原而分離金屬。

若此等金屬之原礦，成硫化物或碳酸鹽者，則先於空氣中燒之，使成氧化物後，再藉碳或一氧化碳，使之還原。

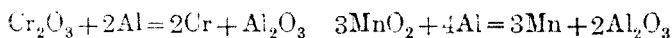
又銅、鉛等冶金時，燒其硫化物，使其一部，變為氧化物或硫酸鹽，而後與之作用，以分離金屬。

(乙)**藉氫以還原之法** 上述方法所用之還原劑，為碳或一氧化碳，不惟價格低廉，且操作簡便，金屬冶金中，用之者最多。然其製品，每混有碳或碳化物，難得純粹金屬。如欲得品質純粹，不含雜質之金屬，須用氫以還原之。例如欲得純鐵，可強熱其氧化鐵，而通以氫使之還原，又欲得純鎢，可取由原礦所得之氧化鎢，加以強熱，用氫還原之。



(丙)**藉鋁、鈣、鎂等以還原之法** 金屬化合物中，加以反應力較

其含有金屬更強之金屬，而使之分離。例如由氧化鉻以取鉻，由軟錳礦以取錳時可加鋁而強熱之即得。斯為哥爾德什密特(Goldschmidt)法。



(二)電解冶金法 有水溶液電解法及熔融液電解法二種。

(甲)水溶液電解法 主用於重金屬之精鍊法。例如欲由粗銅鍊成精銅(即純銅時)，即於硫酸銅之水溶液中，以粗銅為陽極，以純銅為陰極，而通以直流電，則陽極之粗銅溶解，而純銅析出於陰極面上，即得所謂電銅。

此法亦用以精鍊鋅、錫、鉛等。

(乙)熔融液電解法 此法可用於鈉、鉀、鎂、鈣、鋁、鋇、等輕金屬之冶金。即取此等金屬之氯化物，加熱熔融而電解之，則此等金屬，析出於陰極。

(三)特殊冶金法 製鎳時所用之蒙德(Mond)法，由銀及鉛之合金以去鉛時所用之巴克斯(Parkes)法，巴提松(Pattinson)法，由銀與鉛之合金以採銀時所用之灰皿法，鍊取金、銀時所用之混汞法、氯化法等，皆屬此類。

## 第二章 鐵

### 第一節 鐵之原礦與鐵之種類

1. 冶鐵之沿革 鐵之利用，蓋始於歷史以前，由埃及基在 Gizeh之金字塔所發現之鐵器觀之，知不劣於青銅，惟是否自古已



冶鑄之，則猶疑問也。

14 世紀以前，冶鐵之法，取鐵礦與木炭，置炕上焙之，成海綿狀，復經鍛鍊，去其雜質而成。14 世紀時，藉風車之力，鼓以空氣，使其溫度增高，是為今日銑鐵製法之始。

泊 18 世紀，用焦煤為燃料，並藉蒸汽機關，運轉鼓風機，鼓入空氣，至是銑鐵之製造，更進一步。至 1856 年柏塞麥(Bessemer)氏發明轉爐法，1863 年西門子及馬丁(Siemens, Martin)氏發明平爐法，遂能大量製鋼。入本世紀後，發明電爐法，而所鍊之鋼，品質更優，非前人所能企及。

2. 鐵之原礦 構成地殼之元素，依量之多寡序列，則首為氧(47.33%)，次為矽(27.74%)，再次為鋁(7.85%)而鐵居第四，據克拉克(Clarke)氏之說，約占地殼之 5.01%。據推定，鐵於地球上，成礦床而埋藏者，約有 400 億噸。其主要原礦為磁鐵礦  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ，赤鐵礦  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，褐鐵礦  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，菱鐵礦  $\text{FeCO}_3$  等，惟含鐵在 40% 以上者，始有製鐵之價值。

世界各地，鐵之天然資源，最豐富者，首推南美巴西(Brazil)，次為美國、紐芬蘭、古巴等地。在亞洲則我國最多，東印度次之。

3. 鐵之種類 鐵依含有之碳量，別為鑄鐵、鋼、鍛鐵三種。普通鐵之含量，在 0.2 以下者為鍛鐵或稱熟鐵，在 0.2—1.6% 之間者為鋼，在 2.3 以上者為銑鐵或稱鑄鐵。含量為 0.2% 者介於可以淬煉與不可淬煉之間，含量為 1.7% 者，位於可成鍛鐵而未成鍛鐵之境。

## 第二節 銑鐵之煉法

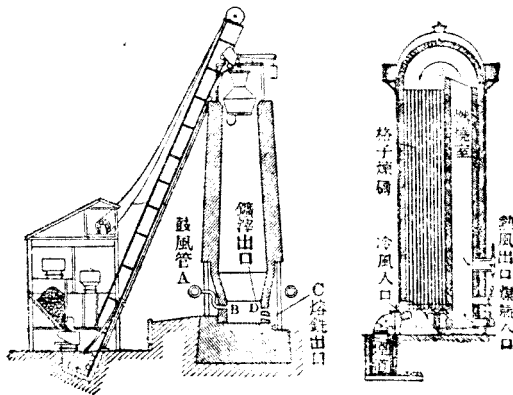
1 銑鐵之冶煉法 由鐵之原礦製銑鐵之法，可為一般金屬冶金法之適例。茲述其要點如次：

(一)原礦若非氧化鐵，則通以充分空氣而燒之，始成氧化鐵。

(二)氧化鐵與焦煤共熱而還原，則鐵分離而出。

冶鐵時用熔礦爐(亦稱鼓風爐)。

鼓風爐 (blast furnace) 成細長之圓筒形，外側圍以鐵板，內側砌以耐火磚。其大小不一，普通高約 25—30 m，徑之最大部分約為 6—7m.，每日能產鐵 300—500 公噸。爐之下部，為熔融之銑鐵溜集之所，此部底面，疊砌耐火磚二、三重，以防熔銑外漏。與此部底面同一水平面，有熔銑之出口，與此部頂面同一水平面，有礦滓之出口。更上部開口 10—16 處，為熱風入鼓風爐之通道。

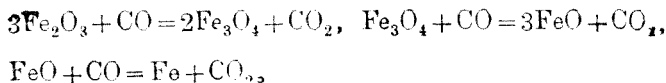


第六七圖 鼓風爐與熱風爐

熱風爐為預將空氣加熱以備送入熔礦爐內之裝置，熔礦爐每一座，配以熱風爐三座，其一不常用，僅備不時之需。熱風爐為圓形之塔，高約 20—35 m，徑約 6—8 m，外側圍以鐵板，內側砌以耐火磚。內部縱隔為燃燒室與蓄熱室。燃燒室為直立之煙道，使煤氣充分燃燒。蓄熱室中，用耐火磚，砌成格狀，燃燒室中已燃之氣體，通過其間時，使磚紅熱。

經 2—3 小時，蓄熱室中，蓄有多量之熱，可將煤氣通入第二熱風爐中，而經熱之空氣，則自反對方向，送入蓄熱室中。由此交互使用，則熱風爐中，得多量熱空氣。此熱空氣之溫度，約達  $900^{\circ}$ ，可少攙以冷空氣，使減至  $550^{\circ}$ （時或  $600—700^{\circ}$ ），而鼓入鼓風爐中。

此時鼓風爐，藉傾斜軌道，輪流送入氧化鐵、焦煤及熔劑。則焦煤遇熱空氣而燃燒，初生二氧化碳，繼生一氧化碳而使氧化鐵還原，同時使內容物加熱。其還原作用，經數段完成。今以赤鐵礦為例，則



惟此時熾熱之焦煤，亦稍能直接使鐵礦還原。

所加之熔劑，目的在使礦石易於熔融，若原礦中含石英  $\text{SiO}_2$  等酸性物質時，則加石灰石  $\text{CaCO}_3$ ，白雲石  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$  等鹽基性物質為熔劑，若原礦中含石灰石、白雲石等鹽基性物質時，則加石英等酸性物質為熔劑。由此加熱後所得礦滓，其主成分俱為  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ， $\text{SiO}_2$ ， $\text{CaO}$ （含  $\text{MgO}$ ）。

2. 銑鐵之種類 銑鐵有白銑、灰銑之分。白銑又稱白色鑄鐵，

因熔融之銑鐵，經急速冷卻，其中含有之碳，大部成碳化鐵  $Fe_3C$  而分佈均勻，故呈白色而生微粒組織。其熔點為  $1200^\circ$ ，因固化時收縮，不適於鑄造，可用為煉鋼原料。灰銑又稱灰色鑄鐵，因熔融之銑鐵，徐徐冷卻，其中含有之碳化鐵漸次分解，成鐵與碳，此碳成游離石墨，故呈灰色。其熔點為  $1150^\circ$ ，因固化時膨脹，故適於鑄造。

復次，銑鐵中含碳 4.5—5% 及錳 15—30% 者，稱為鑛鐵，又含碳 5—7.5% 及錳 30—90% 者，稱為錳鐵，又含矽 10—90% 者，稱為矽鐵。此外更有鈦鐵、釩鐵等。是皆為鋼或特殊鋼之製造原料。

### 第三節 鋼之煉法

普通含碳 0.2—1.6% 者為鋼。惟多少可加淬煉，並含碳量在 0.035—1.6% 間者，皆稱為鋼。故日本製鋼所分類如下表。

鋼之製法，有平爐法及轉爐法，

日本製鋼所之鋼之分類

又各分為酸性式與鹽基式二種。

近又有用電爐以由銑鐵製鋼者。

1. 轉爐法 銑鐵中含碳、矽、錳、硫、磷等雜質，故於熔融之銑鐵中，吹以空氣，使雜質氧化燃燒，成為礦滓，同時藉其燃燒熱，使鐵保持熔融狀態，而礦滓可分離而出，遂得純鋼。

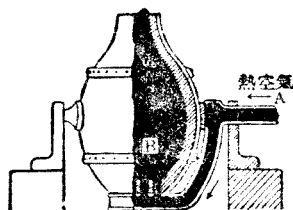
名稱	%	淬煉
極軟鋼	0.035—0.11	效用甚少
軟鋼	0.11—0.23	
半軟鋼	0.22—0.35	可以淬煉
半硬鋼	0.35—0.5	
硬鋼	0.5—1.2	效用甚大
最硬鋼	1.2—以上	

1500° 之熔融銑鐵中，設含矽、磷、錳、碳各 1%，則此等物質，經

氧化燃燒，發散熱力，各能增高熔銑之溫度，矽使升高  $190^{\circ}$ ，磷使增高  $120^{\circ}$ ，錳  $46^{\circ}$ ，而碳為  $6^{\circ}$ 。故熔銑即不另加熱，僅吹以空氣，亦能保持高溫，易於精煉，而得熔鋼。此為轉爐製鋼法之原理，轉爐法又分為酸性式轉爐法與鹽基式轉爐法。

(一) 酸性式轉爐法(柏塞麥法) 此法以矽為主要燃料，故銑鐵中必須含矽 1—2%，其他錳 1%，碳 3.5—4%，至於硫、磷、則非儘量減少不可。

轉爐形如圖示，外部包以鐵板，內壁積以矽石磚。轉爐之內，灌以熔銑 5—20 公噸，轉爐底部，有細管 50—200，由此送入 1.5—2.5 氣壓之空氣，約經 10—20 分鐘而止。由是銑鐵中之矽、錳等，經氧化而發高熱，最後碳之氧化開始，熔鋼中之含碳量，可由輕便之分光器，檢爐中吹出之焰而推定之，俟達適當之含量，乃停止吹氣。由此所得之熔鋼，其中含多量之氧，因之鋼材質脆，須加錳礦(含錳 60—80% 左右者)為脫氧劑，吹氣數分鐘，然後將熔鋼注出。



第六八圖 轉 爐

惟此法難除熔銑中之磷質。磷雖易氧化，成五氧化二磷，但因熔銑中缺乏鹽基性物質，故難成安定之化合物，是以隨即為碳所還原，再成為磷，而返歸鋼中。故柏塞麥之酸性式法，若所用銑鐵，非含磷極少，則所得鋼質不良。為補救此缺點，遂有湯姆斯之鹽基式轉爐。

(二) 鹽基式轉爐法(湯姆斯法) 鹽基式轉爐法之構造和操作

與酸性式轉爐法同，所異者僅在爐之內壁。此法取白雲石燒後碎爲粉狀，與焦煤油相混，而塗於爐之內壁。酸性式法以矽爲唯一燃料，而此鹽基式法，則以磷爲主要燃料。故所用原料銑鐵，又稱爲湯姆斯銑鐵者，含磷 1.8—2.5%，其他爲碳 3—3.5%，錳 1—2%，矽 0.2—0.5%。煉法與酸性式同，將熔銑注入爐中，由底部送入空氣，則其他元素，悉經氧化後，磷始氧化而發多量之熱。所生之五氧化二磷，與預置爐內之白雲石  $MgCO_3 \cdot CaCO_3$  相結合，成強鹽基之礦滓。此礦滓卽所謂湯姆斯磷肥，組成略爲  $Ca_4P_2F_9$ ，含磷酸 16—20%，因價廉，故歐洲多用爲磷肥。

(三)轉爐法之特長與缺點 轉爐法之特長，在規模雖小，而能一時趕煉多量之鋼，惟法須吹入空氣，故致熔銑耗損，酸性式約損失 10%，鹽基性式約損失 13%，是其一大缺點。又轉爐鋼含氧較多，且碳及磷之含量，難於確定，非熟練之職工，不能推測，故鋼之品質不良。轉爐鋼自昔卽用於製造鐵軌、鐵線等，至造船造橋，多不用之。

美國近因缺乏低磷礦，結果鐵軌材料，亦由鹽基式平爐法製之。

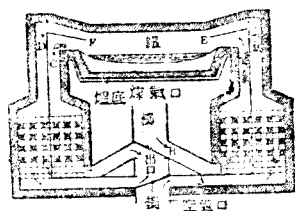
2. 平爐法(西門子、馬丁法) 其主要裝置爲煤氣發生爐與平爐。

煤氣發生爐與下述第 108 圖相同，由爐之上方，裝入煤，由爐之底部，吹入空氣與水汽，則空氣觸於自熱之焦煤，而使之燃燒，所發高熱，足使煤氣化，同時水汽分解，生一氧化碳與氫，卽成所謂半水性煤氣。

平爐爲用上述煤氣之反射爐，爐床兩側，各有燃口，交換使用，而

蓄熱室利用其廢煤氣之熱，預使煤氣與空氣熱至  $800-1000^{\circ}$ 。爐之容量，普通約 50—100 公噸。因爐床上填以酸性物質抑鹽基性物質而有酸性式平爐與鹽基性式平爐之分。

(一)鹽基性式平爐法 平爐之爐床上，置灼熱之白雲石或菱苦士礦而槌實之，其中加以充量之氧化鐵  $Fe_2O_3$ ，以便銑鐵、鐵屑與銑鐵中之硫、磷及大部之碳，氧化而去，此外更加以石灰石，然後由 A 送入空氣，由 B 通入發生爐煤氣，兩者相遇，於 E 部燃燒，使床上之製鋼原料熔融，並使雜質氧化而與鹽基性物質化合，成爲礦滓。此時所生之廢煤氣，由 C、D 逸出，途經蓄熱室，便使其磚加熱。若是經 30 分鐘後，轉由 C 送入發生爐煤氣，由 D 送入空氣，此兩氣已預於蓄熱室中，熱至  $800-900^{\circ}$ ，故出口相遇，遂於 F 部燃燒，發  $1700^{\circ}$  之高熱。如是經 5—12 小時，則得含碳較少之軟鋼。於取出之前，更加以錳鐵，以行脫氧作用，必要時更加鏡鐵、焦煤、無煙炭之粉末，以調節製品之含碳量。所得之鎔鋼，注入取鍋，而運入鑄鋼場中。



第六九圖 平爐

(二)酸性式平爐法 本法以燒砂而得之物，置於爐床，以除去磷硫等酸性物質。故此法所取之原料銑鐵，其中所含硫、磷，必須俱在 0.04% 以下。此法通常所用之原料銑鐵，含碳 3.5—4.5%，錳 0.8—1.5%，矽 1.5—3%，磷、硫各在 0.04% 以下。但此種銑鐵，除少數地方外，不易取得，故少應用之。日本取 20—40% 之瑞典白銑，或

英國之低磷赤鐵礦銑，而加以鹽基式平爐鋼之屑鐵約 80—60%，以爲原料。

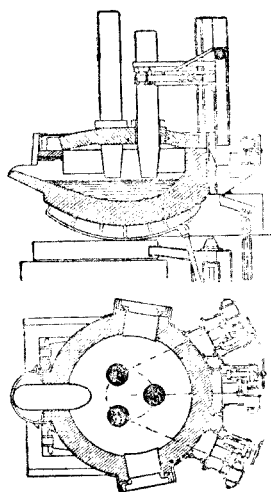
其裝入及熔融之方法，與鹽基式平爐法同。

(三)平爐法之特點 平爐法之作業，較轉爐法慎重，故鋼之品質，亦較由轉爐法所得者爲優。尤以酸性式平爐法所用之原料，本含硫、磷甚少，故鋼質優良，炮身、甲板、及其他戰器、軍艦等多用之。至鹽基式平爐鋼之品質，雖較酸性式平爐鋼爲劣，惟因原料易得，成本低廉，故應用頗廣。各種鐵類、鋼鑄物、建築材料等多取給於此，即軌道鋼近亦用此製之。

3 電爐法 利用電熱以製熔鋼之法，自 1900 年以來，發達甚速，常用者爲赫勞式電爐 Herault furnace。

爐之大小，約容 6—7 公噸，普通外被鐵板，內填白雲石、石灰石等鹽基性物質。爐頂貫以碳棒 3 條，插入爐內用爲電極，當通以三相交流電時，則電弧飛跳於極與內容物之間，內容物受電弧之放射熱並由其自身之抵抗熱，遂漸熔融。

先於爐內置石灰石與鐵礦(氧化鐵)，其上更加銑鐵，而通以電流，則急速熔融而溫度上昇。至溫度上昇而硫、磷盡除後，乃傾爐而流出礦滓。次追加木炭、焦煤或銑鐵，以稍增熔鐵中之碳量。



第七〇圖 電爐



由電爐法煉成之鋼，品質甚良。又平爐法中半經精煉之熔鋼，更由此精製之。

4. 鐵之製造額 世界各國銑鐵及鋼之製造額，至1929年止，漸次增加，惟1930年後，有漸減之勢。至最近乃復見增加。茲將1929年、1932年、及1934年各國之製造額，列表如下：

世界產鐵額(單位1000公噸) \* 為約數

國 別	銑			鋼		
	1929	1932	1934	1929	1932	1934
美	43296	8921	16961	57335	13900	25511
俄	5082	6172	10495	4799	5836	9543
法	10696	5638	6165	9821	5694	6148
德	13615	3996	8742	16596	5843	11886
英	7791	3630	6038	9809	5341	8849
比 利 時	493	2827	2997	4104	2802	2600
羅 森 堡	205	1990	1955	2752	1987	1932
日本(包括殖民地)	127	1199	1933	2233	2398	3849
薩 爾 區	212	1379	1826	2244	1486	1959
印 度	137	719	—	589	611	—
意 大 利	69	468	—	2149	1413	—
巨 哥 斯 拉 夫	105	457	—	2179	696	—
其 他	—	—	—	—	—	—
世 界 總 計	98097	39594	62100	126694	59839	80760

### 第三章 銅

1. 冶銅之沿革 銅之使用，較鐵尤古，究始於何時，歷史上無從稽考，惟知次於石器時代，即為青銅時代，再次始為鐵器時代，惟鐵之還原，較銅為易，據此考之，亦有鐵之使用，更早於銅之說。日本銅之鍛治，於1700年，產額達6000公噸，至日俄戰後，更見發達，今世界之銅，大量生產年達數十萬公噸者，猶50年以來事也。

2. 銅之原礦 地殼中存在之銅，僅0.01%。自然銅多產於北美、智利、瑞典、匈牙利、烏拉爾等地，普通則多成化合狀態而存在。其主要礦石為黃銅礦  $\text{FeS} \cdot \text{CuS}$ ，硫銅礦  $\text{Cu}_2\text{S}$ ，此外為斑銅礦  $\text{Cu}_3\text{FeS}_3$ ，藍銅礦  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ，孔雀石  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ，赤銅礦  $\text{Cu}_2\text{O}$ ，黑銅礦  $\text{CuO}$  等。

3. 銅之冶鍊 若原礦為氧化物或碳酸鹽，則煅治極便，僅於原礦中，加以煤或焦煤以使之還原而成。惟銅之原礦，主為黃銅礦，故煅治時之操作與反應，頗為複雜，其原理之大要如次。

先碎裂原礦，儘量剔除岩石，置鼓風爐或反射爐中，加熱熔融，則脈石成滓，而硫化銅濃縮。次將濃縮之熔融硫化銅注入轉爐中，吹以空氣，則鐵與硫之大部分，氧化而去，遂得粗銅。粗銅經電解後，乃成純銅。

(一) 鼓風爐 普通所用者，形如71圖，其縱斷面與鐵之鼓風爐相似。爐長4—10m，闊1—1.5m，高3—7m，其兩側下部，有羽狀通風口一列，用以送入空氣，以助燃燒，又由此裝入煤，或藉壓搾空氣，吹

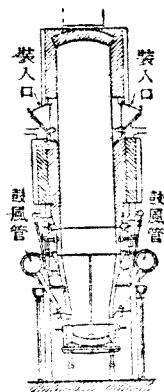
入粉炭，其量約當內容礦物之 4%，用以增高爐內溫度。

爐之下部，有鐵板兩重，鐵間有冷水循環流轉，爐床由耐火磚造成，熔融之礦渣與銅礦鉍，由其兩側開口流出。

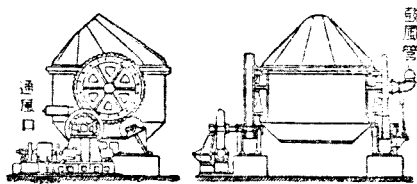
先將原礦碎裂，除去岩石，置鼓風爐中，混以煤，送入空氣，使之燃燒，則硫化鐵之一部，初成氧化鐵，繼與矽酸化合成為礦渣 (Slag)。此時銅之硫化物全不氧化，悉成硫化亞銅  $Cu_2S$  而與硫化鐵相結合，成為銅礦鉍 (Matte)。次將銅礦鉍與矽酸劑共置轉爐中。

(二)轉爐 轉爐如圖示，有直式與橫式二種。直式爐之形狀，與製鋼用之轉爐相同，所異者唯羽狀通風口，設於爐之側面而已。

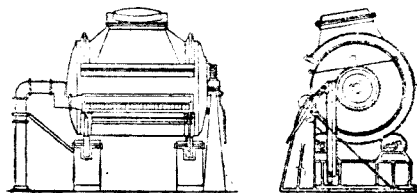
橫式爐如橫置之橢，狀若蘇鼓，上部有帽蓋，內部容量約 5—12 公噸。此爐有鹽基性爐與酸性爐兩種。鹽基性爐之外壁為鐵板，內積苦土磚等鹽基性材料，酸



第七一圖  
銅之鼓風爐



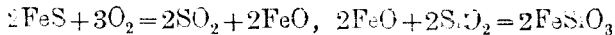
第七二圖 直式轉爐



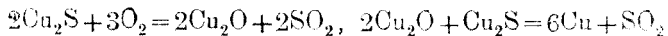
第七三圖 橫式轉爐

性爐為鐵板內積以耐火磚而成。鹽基性爐較能耐久，故用之者多。

既如前述，由鼓風爐流出之熔融銅礦鉍與矽酸劑共置此轉爐中，吹以空氣，則起次式變化，硫化鐵  $\text{FeS}$  先氧化為氧化鐵  $\text{FeO}$ ，次與矽酸結合，成矽酸鐵，是即為銅礦渣。

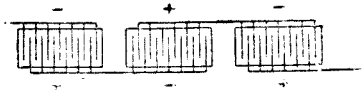


次傾側轉爐，使銅礦渣流出，然後更吹入空氣，則起次式變化，遂生粗銅。



由此所得之粗銅，有鑄為塊狀。運販運入市者，但通常多更經電鍊，使成純銅。

4. 銅之電鍊 轉爐中所得之粗銅，普通含少量之硫黃及存於原礦中之金、銀、鉍、錒、錫、鉛、鋅、鐵



第七四圖 電鍊槽

等，故須更經電鍊，一以除去雜質，以製純銅，一以淘取金、銀，現世界所產之銅，約有 8 成皆用此法精鍊。法於 12—20% 之硫酸銅中，加以 5—13% 之硫酸，用為電解液，而以粗銅板為陽極，純銅板為陰極，此陰陽兩極板之配置，多並列如圖示，所用電流，大概每陰極面 1 平方米，為 150—250 安培，每一電解槽之電壓約 0.3—0.4 伏特。

電解時由硫酸銅所生之  $\text{Cu}^{++}$ ，失其電荷，附着於陰極之純銅板上，而陽極粗銅板之銅及其中游離本領較大之金屬，漸溶解液內，其中鉛、錒、鉍、錫等成不溶性化合物而沉澱，金、銀等游離本領較小之金屬，不易溶解，亦下沉液底，積為澱層，可由此淘取金、銀。溶液中

除 Cu 以外，游離本領較大之金屬  $Fe^{++}$ ,  $Zn^{++}$  等直達某濃度為止，不能電積，故陰極板僅得純銅。



第七五圖 銅之電力精鍊場

由此所得之電銅，其純度約 99.95%，導線、合金等用之。

5. 銅之產額 近年世界之產銅額，年達 100—200 萬公噸。茲將 1929、1932、及 1934 年之產額，列為下表。此巨額之銅，究用於何處，據美國之調查報告，約 80% 為純銅，20% 為合金，純銅中約 60%，用製電燈電話線等。

世界產銅額(單位 1000 公噸) \* 約數

國 別	1929	1932	1934
美 國	931	252	335
非 洲	157	120	241
加 拿 大	110	114	166
智 利	317	104	248
日 本	76	74	67
墨 西 哥	79	84	50
其 他	—	—	—
合 計	1931	880	1140

## 第四章 金

1. 砂金與山金 金之產出狀態，有砂金與山金二種。砂金為

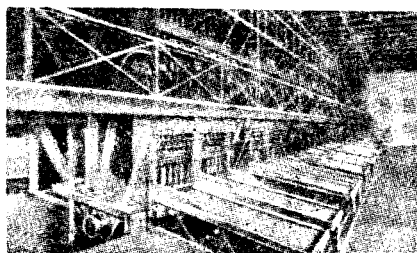
金礦及母岩，經風化作用而崩壞後，隨水流去，其中比重較大之金，沉積於某地而成。山金主含於安山岩、石英粗面岩、片麻岩、花崗岩等石英脈中。此外，黃鐵礦、黃銅礦、方鉛礦、閃鋅礦、銀礦等亦含有之。

普通金礦中含金約0.001%即含十萬分之一，而日本國內含100萬分之8，朝鮮、臺灣含10萬分之2—3以上者，亦用為金之原礦。

2. 金之精鍊 金之精煉，有混汞法與氰化法二種。此法之取擇，由礦石之性質與金粒之大小而定。混汞法適於粗粒，若粒過小，有漏失之虞，氰化法則細大不捐，毫無漏失，惟粒粗時，則需時過久，頗不經濟。故普通先用混汞法處理，以去粗粒，然後用氰化法加鍊，則巨細靡遺矣。

(一)混汞法 金於常溫能溶於水銀達17%。分離溶解之金時，可注溶液於鹿革製之袋中而絞之，然後取其殘滓，蒸發而得。

採自山中之金礦，置碎礦機中，碎裂之後，復入搗碎機中，一面注水，一面搗之。搗碎機之裝置，與普通之搗米機相同，鐵臼之中，置礦石與水，而以杵搗之，臼之前側，張以金屬之網，其粒碎至較網目稍小者



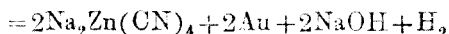
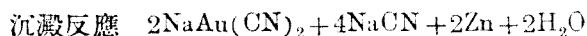
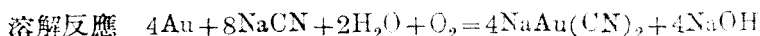
第七六圖 搗碎機

自流出機外。臼外有槽，稍向下傾，槽底襯以鍍銀之銅板，板面更塗水銀，使成汞齊，以捕集隨水而來之金粒。普通每日一次，以橡皮刷刷取板上之汞齊，而從新塗以水銀。所得之汞齊，置鹿皮袋中絞之。

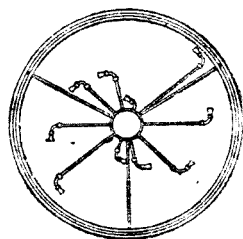
殘留於袋中之汞齊，移入鑄鐵製之鍋中，加熱至  $360^{\circ}$ ，則水銀蒸餾而去，鍋內餘海綿狀之金。其中含金約 60—85%，此外更含銅、銀等。此海綿狀金與碳酸鈉和硝石共熱而熔融，則得粗製之金塊。

(二) 氰化法 氰化法普通多用以補混汞法之不足，惟由某種礫石所得之金，悉成細粒者，可直接用此法。

氰化法之要點如次。金礦之碎粒，浸於稀薄鹼金屬氰化物之溶液中，則金藉空氣之助，漸次溶解，再加鋅於溶液內，則起次式反應，而金遂沉澱。



實際操業時，使金礦經碎礦機及搗碎機以粉碎之。出自搗碎機之泥漿，分別為泥礦與砂粒，其成砂粒者，更置管磨機或球磨機中，以研細之，使成泥礦而後已。所得泥礦，灌入溶解槽中央之漏斗，經放射狀管之先端，噴出於槽內。槽內預貯有 0.25—0.05% 之鹼金屬氰化物溶液，用以溶解金粒。次濾過之，得澄清液，乃加以鋅，使金沉澱。由此所得之金，置坩鍋中，加硝石而熔融之，則得純度約 98% 之金。此金更藉灰吹皿以精製之。



第七七圖

金之溶解槽

### 3. 金之產額 世界之產金額，年約

608—850 公噸，其最大之礦床，在南非特郎斯發爾 (Transval) 之朗德 (Rand)，占世界產額之 60%。美國、加拿大、俄國等次之。

世界產金額 (單位公噸) \* 約數

國 別	1929	1932	1934 *
特郎斯發爾	324	359	326
加 拿 大	60	95	92
美 國	69	78	85
俄 國	31	62	125
澳 洲	18	31	27
日 本	16	23	30
墨 西 哥	20	19	21
其 他	—	—	—
世界總計	608	751	850

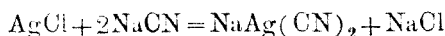
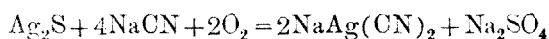
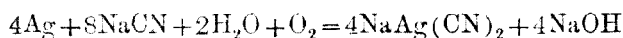
## 第五章 銀

1. 銀之原礦 主要之銀礦為自然銀、輝銀礦  $\text{Ag}_2\text{S}$ ，硫銅銀礦  $\text{CuS} \cdot \text{Ag}_2\text{S}$ ，濃紅銀礦  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ ，淡紅銀礦  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ ，角銀礦  $\text{AgCl}$  等，惟銀直接由此等銀礦鍊取者較少，而由其他金屬礦石中成副產而取得者較多。如方鉛礦  $\text{PbS}$  中含銀 0.03—1.0%，閃鋅礦  $\text{ZnS}$ ，黃銅礦  $\text{CuS} \cdot \text{FeS}$  中含銀 0.01—0.015%，此外黃鑄礦、金礦等中亦含銀少許。

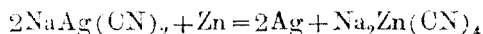
2 銀之冶鍊 冶銀之法，主為下述三種。

(一) 氰化法 自然銀、輝銀礦、角銀礦等中，加以 0.3% 鹼金屬氰化物之溶液，不絕吹以空氣，久之銀自溶解，成鹼金屬之銀氰化物。

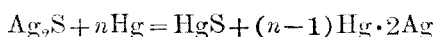




所得之溶液，經電解或加以鋅後，銀即分離而出。

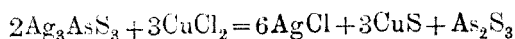
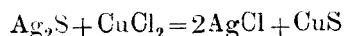
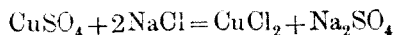


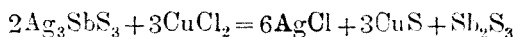
(二)混汞法 燃料貧乏之地如墨西哥、南非洲及美國之一部，多採用混汞法。原礦若為自然銀、角銀礦、及輝銀礦，則混以水銀，即由次式，成銀之汞齊。



惟銀礦不僅為自然銀、氯化銀及硫化銀，而硫化銀中，且含有多多少濃紅銀礦  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  及淡紅銀礦  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ ，若其中含有之銀，不先變為氯化銀，則所得之汞齊不純。使銀變為氯化銀之法有二，(1)用氯化銅之水溶液，(2)用氯化焙燒法。

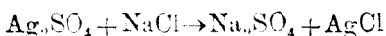
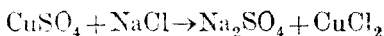
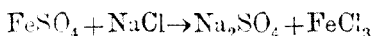
若原礦之主成分為自然銀與角銀礦，而含輝銀礦與紅銀礦較少，則採用(1)法。法藉粉碎機將原礦碎裂，並研為泥狀，移入槽中，加硫酸銅、食鹽、水銀等，而後用水蒸汽加熱，同時不絕攪拌，使之勻和。由是硫酸銅與食鹽成為氯化銅溶液，氯化銅溶液與銀礦作用，即成氯化銀，氯化銀藉水銀而還原，遂生銀汞齊。





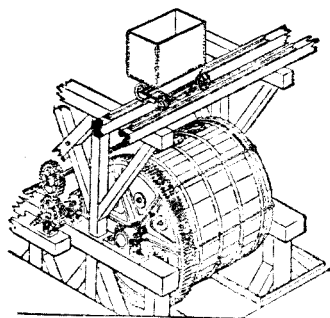
分取汞齊，加熱蒸餾，以除水銀，則得粗製之銀。

又紅銀礦、黃鐵礦、黃銅礦、方鉛礦等中含微量之硫化銀時，可用(2)法，即**氯化焙燒法**，法先粉碎礦石，加以 5—20% 之食鹽或氯化鈣，通以多量之空氣，同時於 350—500° 間焙燒之。由是銀礦中之銀、銅、鐵等，成爲硫酸鹽，繼與食鹽作用，轉成爲氯化物。



所生之氯化鐵、氯化銅等，於高溫時揮發而去，至砷、銻等則成爲氧化物、硫化物、氯化物，亦發散以去。

焙燒已畢，取出爐中殘物，俟冷卻後，以水滌之，則可溶性之氯化銅、硫酸銅等被除，所餘者與水銀及鐵屑共置旋轉混汞槽中以攪拌之。



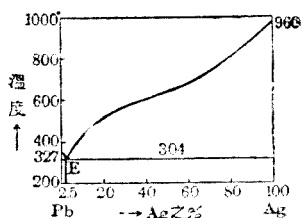
第七八圖 混汞槽

由是氯化銀藉鐵而還原，所生之銀，溶於水銀中，成爲汞齊。蒸餾汞齊，以除水銀後，混以熔劑，加熱熔融之，則得粗銀。

(三)使銀與鉛分離之法 由方鉛礦而得之鉛中，恆含銀少許。普通由下述方法使銀自鉛中分離。

(甲)巴提松 (Pattinson) 法 下圖爲銀鉛合金之凝固點曲線。今含銀之鉛，加熱熔融後，徐徐冷卻，則最初析出者爲純粹之鉛，此鉛逐漸除去，則融液中含銀之百分率漸大。俟後溫度漸降，則鉛之析出

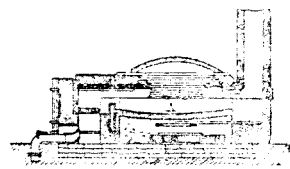
愈多，而融液中銀之濃度愈大，終達共融點 E。此點為  $304^{\circ}$ ，含銀 2.5%。取此共融合金，藉灰皿法以除鉛，遂得純銀。



第七九圖 銀—鉛之凝固點曲線

(乙)巴克斯(Parkes)法 6N之鹽酸中溶有氯化鐵者，若加以醚而振盪之，則氯化鐵大部移入醚層。與此同理，含銀之鉛中，加以鋅而加熱之，則因鋅鉛不能溶合，遂分為二層，而鋅對貴金屬之親和力，較鉛為強，故鉛中之銀(或金)，悉為鋅所吸收。次充分攪拌之，使溫度保持於鉛與鋅之熔點之間，則含銀及鉛少許之鋅，漸漸黏稠，可搾取之，加以蒸餾，使鋅揮發而去，則得銀與鉛之混合物。次用灰皿法以除鉛，則得純銀。

(丙)灰皿法(Cupellation process) 由巴提松法而得之共融合金，由巴克斯法而得之銀鉛混合物，與由金屬電鍍之時所得之沉層，其中含銀並雜有鉛者，可置灰皿爐(Cupellation furnace)中，加熱熔融，同時鼓以空氣，使之氧化，則鉛成氧化鉛，一部為空氣所吹散，一部為灰皿爐所吸收，最後獨純銀殘餘爐中。



第八〇圖 灰皿爐(爐式)

灰皿爐為一種反射爐，從來皆由骨灰研細後黏固而成，但價值過昂，故今多混和石灰與黏土以代之。

3. 銀之產額 世界之產銀額，年約 5000—8000 公噸，約當金

之10倍。產額最多者為墨西哥與美國，墨西哥占世界產額之40%，美國占世界產額之15—20%。

日本每年所產之銀約有200公噸，主由銅礦而得，但亦有由方鉛礦而得者，且間有由金礦而得者。

世界產銀額(單位公噸) \* 約數

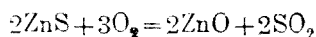
國 別	1929	1932	1934 *
墨 西 哥	3375	2222	2306
美 國	1901	757	822
加 拿 大	717	569	511
南 美 洲	832	384	—
歐 洲	349	341	—
澳 洲	398	217	—
日 本	163	183	217
其 他	—	—	—
世界總計	8070	5023	5670

## 第六章 鋅

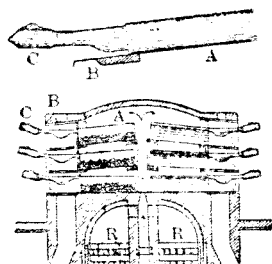
1. 鋅之礦石 鋅多成閃鋅礦  $ZnS$ ，菱鋅礦  $ZnCO_3$ ，矽鋅礦  $Zn_2SiO_4$ ，異極礦  $H_2ZnSiO_4$  等而產出，其原礦主為閃鋅礦，常與方鉛礦共存，並雜有黃鐵礦、黃銅礦等。

2. 鋅之冶鍊 冶鋅之法有蒸餾法與電解法二種。

(一)蒸餾法 閃鋅礦於  $800^\circ$  左右焙燒，使硫黃燃失，僅餘1%，同時使鋅氧化，成為氧化鋅。



其中加以40—60%之炭粉，置於耐火黏土製之甌A中以蒸餾之。蒸餾用之甌，多為尼希式，每筒長約1.5m，徑約0.33m，於爐中架為三重，左右各數十筒。爐與煉



第八一圖 鋅之蒸餾爐

A 蒸餾甌 B 冷凝器

鋼用之平爐相似，下部設有蓄熱室，可利用廢熱，預使煤氣與空氣加熱，然後燃燒，達  $1200-1400^{\circ}$  之高溫。如是強熱之，則起次式反應，氧化鋅還原為鋅。



鋅之沸點為  $907^{\circ}$ ，熔點為  $419.5^{\circ}$ ，故還原而得之鋅，大部化為蒸氣，導入冷凝器 B 而液化，另一部則直接凝固，成為灰色粉末。斯稱為**鋅末**，含 8—10% 之氧化鋅，多用於金之氰化法，並作為實驗室中之還原劑。冷凝器中液化之鋅，常含有鉛、鐵、鎘、砷等雜質，達 2—3%，故必再蒸餾之，使其純度達 99.9%。

(二)電解法 欲得純鋅，必再蒸餾之，否則必用電解法。由電解法而得之鋅，純度達 99.95%，鋅之產額中約 20%，皆由此法鍊之。

法取閃鋅礦，經選礦後，注以硫酸，熱至  $500-700^{\circ}$ ，則硫化鋅一部成為硫酸鋅，一部成為氧化鋅。次更加硫酸，吹以空氣，充分攪拌之，則氧化鋅皆溶解，悉成為硫酸鋅，同時鎘、銻、鐵、銅等之一部，亦皆溶解。



第八二圖 鋅之電解製法

俟後加以石灰石以中和游離之硫酸，則鐵之全部、銻、砷等之一部，沉澱液底，更加以鋅，則銅、鎘、銻、砷等全部沉澱。過濾之，於濾液中插以鉛板為陽極，插以鋅板或鉛板為陰極而電解之，則得純鋅。

3. 鋅之產額 世界之產鋅額，1933 年約 100 萬公噸，1934 年為 118 萬公噸，其中美國最多，比利時、加拿大、波蘭、德國等次之。

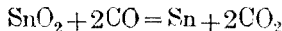
日本之產量甚少，年約 3 萬公噸，不及需量之半。

## 第七章 錫

1. 錫之原礦 錫少成自然錫，多成錫石  $\text{SnO}_2$  而產出，間有成黃錫礦存在者。錫石有成爲流錫而沉積於河床者，有成爲山錫而埋藏於山中者。著名之流錫礦床，在海峽殖民地、荷領東印度、暹羅等地，著名之山錫礦床在我國南部，南非洲、南美玻利維亞等地。澳洲則流錫山錫俱產。

2. 錫之冶鍊 錫之冶鍊有碳還原法與電解法二種。

(一)碳還原法 原礦經選礦後，加以木炭，置鼓風爐或反射爐中而熱之，則大多間接還原，有如次式，鮮有直接藉碳而還原者。



溫度以  $900^\circ$  左右最宜，若超過  $1200^\circ$  以上，則錫之氣壓增加，而損失變大。

產於海峽殖民地或荷領東印度之流錫，頗爲純粹，故僅須置鼓風爐或反射爐中以還原之，即能得 99.96% 之純度，品質不遜於電解錫。是以熔融後，去其機械的雜質，即可鑄爲塊狀，販運入市。

其他各地所產之原礦，品質較劣，故先置鍋中，熱至  $300-400^\circ$ ，俟熔融後，插以枝條，或吹以水汽，使之沸騰。由是鐵、錫、砷、鉛等氧化，與其他機械的雜質共浮於液面。雜質撇除後，稍靜置之，則鐵、銅等下沉底部，遂得純錫，俟溫度達錫之熔點附近，乃鑄爲塊狀。

(二)電解法 鐵製之電解槽底，設有旋管，通以水蒸汽，使電解

液熱至  $90^{\circ}$ 。電解液為約 10% 之硫化鈉溶液，其中懸粗錫板為陽極，插以塗錫之白鐵板為陰極，電解時，錫皆附着於陰極板面。此錫之純度本極高，但來自陽極之雜質，稍有混雜其中，是其缺憾。

3. 錫之產額 世界之產錫額 1933 年約 11 萬公噸，1934 年約 12 萬公噸，相當於鋅之  $\frac{1}{10}$ 。其主要產地為英領馬來羣島、荷領東印度等地。

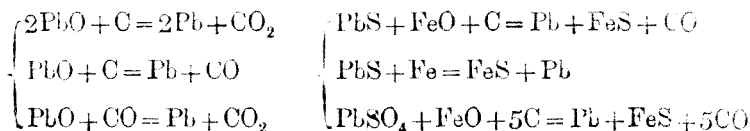
## 第八章 鉛

1. 鉛之原礦 鉛之主要原礦為方鉛礦  $PbS$ ，方鉛礦常伴生其氧化礦如白鉛礦  $PbCO_3$ ，硫酸鉛礦  $PbSO_4$  等。又一般方鉛礦多與閃鋅礦  $ZnS$  共存，並含黃鐵礦、黃銅礦等雜質及少量金、銀。

2. 鉛之冶鍊 原礦先經人工選擇，揀取以方鉛礦為主之鉛精礦，剔除以鋅礦為主之鋅精礦，及其劣質粗礦。粗礦經粉碎後，藉比重選礦法，使鋅、鉛礦石，互相分離。若操作精細，則所得礦石含鉛達 60%，焙燒之，一部成為氧化鉛  $PbO$ ，一部成為硫酸鉛  $PbSO_4$ 。



次加以石灰石及含鐵熔劑與焦煤，混置直立鼓風爐中。此爐與冶銅用者相同，經熔融後，氧化鉛藉碳及一氧化碳而還原，硫化鉛  $PbS$  及硫酸鉛  $PbSO_4$  則藉鐵及氧化鐵  $FeO$  分解，遂生雜有金、銀等粗鉛。



由此而得之粗鉛，送入流鉛爐中，於較其熔點高之溫度熱之，則大部之鉛，與銀同時流去，所餘者為含銀、鉛少許之銅。此含銀粗鉛，更置於所謂柔鉛爐之反射爐中，使保於高溫而吹以空氣，則銅、砷、銻等氧化，與表面之氧化鉛相結合，由此可令流出。

由上述處理而得之含銀鉛，可用巴提松法或巴克斯法使銀與鉛，互相分離。

3. 鉛之產額 世界之產鉛額於1933年約118萬公噸，1934年為135萬公噸，其主要產地為美國、澳洲、墨西哥、加拿大、德國、西班牙、印度等地。

## 第九章 鋁

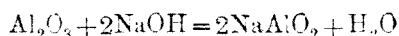
1. 鋁之原礦 含鋁之礦石最普通者為長石  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ，與雲母  $\text{H}_2\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ，其風化後而成之陶土  $\text{H}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9$ ，與陶土中混有雜質而成之黏土等，廣佈於一切岩石及土壤中。此外自古所稱之寶石如紅玉石(Ruby)青玉石(Sapphire)鋼玉(Corundum)等亦皆為鋁之礦石。鋁之原礦最重要者為冰晶石  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ，鐵礬石( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  與  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  之非結晶混合物，其中含鐵、鈦、矽之氧化物，氫氧化物，普通以  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  表之)及礬土頁岩。

2. 鋁之冶鍊 取鐵礬石製成純粹之氧化鋁  $\text{Al}_2\text{O}_3$  而電解之，即得純鋁。

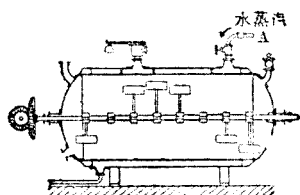
(一)氧化鋁之製法 應用最廣者為拜厄(Bayer)法與改良豪爾(Hall)法。



(甲)拜厄法 鐵礬石焙燒後碎為粉狀，置下圖之加壓槽中，加以比重為 1.45 之氫氧化鈉溶液，於 3—5 氣壓下，通以水蒸汽，熱至  $150—110^{\circ}$ ，約歷 8 小時，則鐵礬石中之氧化鋁，有 90% 成為偏鋁酸鈉  $\text{NaAlO}_2$  而溶解。



此時氧化鐵  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，二氧化鈦  $\text{TiO}_2$ ，



第八三圖 製鋁用之加壓槽

與矽酐  $\text{SiO}_2$  之大部，皆成不溶性物質而浮游液中。濾去之後，加  $\text{Al}(\text{OH})_3$  之晶體於濾液中，置於適當溫壓下，則偏鋁酸鈉  $\text{NaAlO}_2$  起水解作用，成氫氧化鋁  $\text{Al}(\text{OH})_3$  與  $\text{NaOH}$ ，約經 60 小時，氫氧化鋁悉沉澱液底，濾取之，熱至  $1000—1100^{\circ}$ ，則成純粹之氧化鋁  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

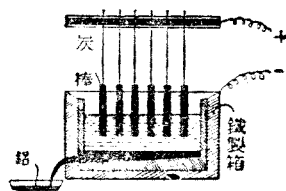
應用此法時，雖原礦中含氧化鐵達 20%，亦無大礙，惟二氧化鈦與矽酐若含量較多，則其一部常與氧化鋁共同行動，頗為困難。故由多含矽酐之鐵礬石，以製氧化鋁時宜用改良豪爾法。

(乙)改良豪爾法 法取原料鐵礬石，混以適量之石英，熱至  $1000^{\circ}$ ，俟燒結後，更加以適量之焦煤，置電爐中熔融之。由是原料中之矽酐、二氧化鈦、氧化鐵等還原，成熔融合金  $\text{Si-Fe-Ti-Al}$  而下沉爐底。此時傾爐而流出熔融氧化鋁，其中恐猶含有鐵、矽、鈦等，可吹以空氣與水汽以除之，若猶未去淨，更以 10% 之硫酸，處理久之，則所得之氧化鋁，純度達 99.75%。

(丙)鈴木庸生·田中寬法 此法與豪爾法大體相似，所異者惟以氯處理而已，我國東三省所產之礬土頁岩，可以適用。礬土頁岩，

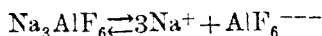
不需燒結，可逕加以焦煤，置電爐中熱之。原料中之氧化鐵與矽酐，成矽鐵而沉澱爐底。熔融之氧化鋁，流出而成爲小塊，於氯之氣流中，熱之達 $600^{\circ}$ ，則四氯化鈦  $TiCl_4$ ，三氯化鐵  $FeCl_3$ ，四氯化矽  $SiCl_4$  等化氣而去，遂得純粹之氧化鋁。

(二) 氧化鋁之電解 電解槽成矩形或圓形，其底部由焦煤與煤焦油黏固而成，用爲陰極，上部插碳棒數條，用爲陽極。電解液爲冰晶石中加 15—20 左右氧化鋁後熔融而成者，溫度保持  $900^{\circ}$  而通以電流，則金屬鋁析出於陰極即沉積於電解槽底，而陽極所生之氧，則用以燃燒碳棒。所得之鋁，經槽側之抽出孔流出。

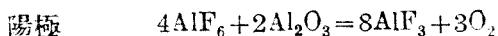
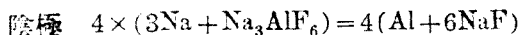


第八圖 化鋁之電解槽

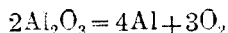
此時所起之變化如下，先熔融之冰晶石，游離如次式。



通以電流，則  $Na$  析於陰極， $AlF_6$  析於陽極，立起次述變化，而鋁遂分離。



故冰晶石之量不減，惟  $Al_2O_3$  消溶而已，是以結果有如下式反應。



3. 鋁之產額 世界之產鋁額於 1934 年約 17 萬公噸。日本原

不產鋁，但自前年起，已設廠製造，所用原料為朝鮮產之明礬石，其全埋藏量約 1800 萬公噸，近並取東三省之礬土頁岩為原料以製之。礬土頁岩之埋藏量於東三省約 7000 萬公噸，朝鮮約 4000 萬公噸，故日本得此豐富之資源，今後之鋁工業，將進展益速。

世界產鋁額 (單位 100 公噸)

國 別	1932	1934
美 國	47.6	33.8
加 拿 大	17.8	15.5
德 國	19.0	30.0
法 國	14.5	16.4
挪 威	17.3	16.0
瑞 典	8.5	14.0
英 國	10.2	14.7
意 大 利	13.4	12.8
其 他	—	—
世界總計	153.0	171.0

## 第十章 鎂

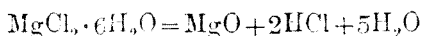
1. 鎂之原礦 鎂成菱苦土礦  $MgCO_3$ ，白雲石  $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ ，滑石  $Mg_3H_2(SiO_3)_4$ ，橄欖石  $Mg_2SiO_4$ ，石綿  $CaMg_3Si_4O_{12}$ ，及角閃石等而廣佈於地殼中，又多於岩鹽地帶，構成砂金鹵石 (Carnallite)  $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ，甸尼脫 (Schonite)  $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$ ，卡那脫 (Kainite)  $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$  等而產出。

德國斯塔斯孚特 (Stosfurt) 之岩鹽礦床中所產砂金鹵石  $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 3H_2O$ ，含鎂約為 8%，多用為原料，又加利福尼亞州及東三省大石橋附近所產之菱苦土礦，含鎂約 25%，亦為鎂之良好原礦。此外美國取密歇根州之湖水提取食鹽與溴後所副產之氯化鎂  $MgCl_2 \cdot NaCl$ ，與由海水採取食鹽後所餘之苦汁，亦可用為原料。

2. 鎂之冶鍊 其法不一，惟常用者，如原料為氯化鎂  $MgCl_2$ ，

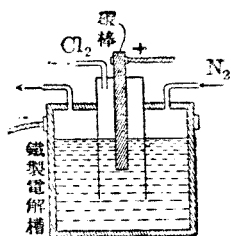
則熔融而電解之，如原料為氧化鎂  $MgO$ ，則以碳還原之。

(一)氯化鎂之電解 取砂金鹵石，或取由苦汁而得之  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  去其結晶水，用為原料。此原料經焙燒後，即起次式反應，生成氧化鎂。



工業上操作時，於砂金鹵石或於由苦汁而得之  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  中加以食鹽及氯化銨，於低溫熱之，去其大部結晶水，俟冷卻後，復強熱之，使所餘之結晶水盡除而後已。

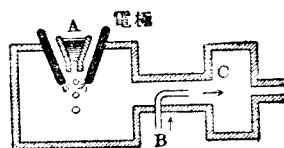
所得之無水氯化鎂，置於右圖之鐵製電解槽中，槽自身為陰極，又插以炭棒為陽極，乃通以電流，熔融分解之。槽須密閉，不透空氣，或充以淡氮，否則生成之鎂，易於氧化。



第八五圖  
氯化鎂之電解裝置

此時發生之氯或導入氫氧化鎂之乳狀液中，使再製成氯化鎂  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ，或混以水汽，導於加熱之骸炭上，以製氯化氫。

(二)氧化鎂之電熱還原法 電解槽如右圖，通以電流，熱至  $2400^\circ$ ，同時由 A 部灌入氧化鎂與焦煤之混合物。還原而生之鎂，因受高熱，化為蒸氣，須自 B 孔通以氫，以冷卻之，則得粉狀之鎂，



第八六圖  
氧化鎂之電熱還原裝置

集於 C 室。此鎂更於氫中蒸餾，而於油中凝結之則得固形之鎂。此法於 1880 年已有人研究之，惟能施之工業者，始自漢斯給 (Hans-

gieg)氏。

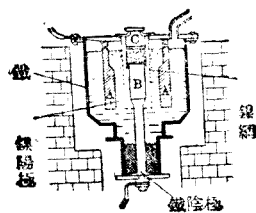
3. 鎂之產額 世界之產鎂額不明，估計約 3000 公噸，其中德國占 1500 公噸，美國占 600—700 公噸，法國占 500 公噸。

## 第十一章 鈉

1. 鈉之原礦 鈉之主要礦石為鈉長石  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ，此外又成種種化合物而含於土壤、岩石、礦物中，平均占地殼之 2.4%。鈉又成岩鹽而產於德國及其他各地，或成智利硝石而產於南美，或成冰晶石  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  而產於格林蘭，或成硼砂  $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  而產於西藏、印度、加利福尼亞洲等地。又有成天然蘇打  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  而產於美國、非洲或亞洲等地者。

2. 鈉之冶鍊 金屬鈉通常多用卡斯特雷(Castner)法，即電解  $\text{NaOH}$  以製之，最近又有電解食鹽以直接製鈉之法。

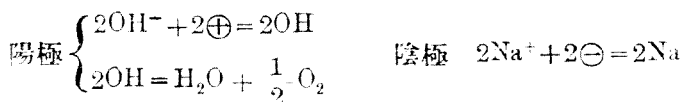
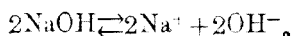
(一)氫氧化鈉之電解 電解槽如圖示為一鐵製圓筒（其大小約能容  $\text{NaOH}$  120 Kg.），中央為鐵製陰極 B，周圍為鎳製陽極 A。



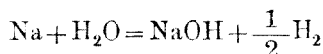
第八七圖

氫氧化鈉之電解裝置

先取一定量之  $\text{NaOH}$ ，置於電解槽中，由下部熱之。 $\text{NaOH}$  之熔點約為  $30^\circ$ ，今於高出其熔點  $20-30^\circ$  之溫度熱之，同時通以 4.5—5 伏特之電流，則起次式反應，於陰極生金屬鈉，於陽極生氧與水。

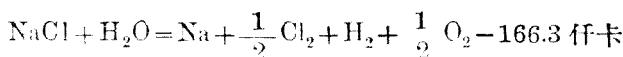


此時所生之水，仍於電解槽中，結果與鈉作用，復成氫氧化鈉。

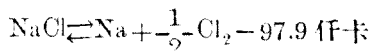


故電解而生之鈉，僅得其半。此鈉於陰極周圍，析為粒狀，因質輕上浮，集於小圓筒C。可時啓C蓋，用鐵杓取出，隨置於石蠟下層，熔融之以除NaOH，俟鈉粒冷凝時，乃型鑄之。

(二)食鹽之電解 上述方法係電解食鹽，製成氫氧化鈉NaOH，然後電解氫氧化鈉以製金屬鈉，此時所需之能，如次式所示，為166.3仟卡。

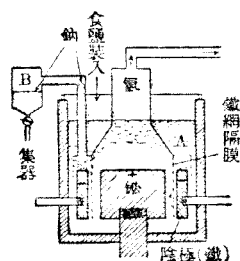


金屬鈉苟能直接由電解食鹽而得，則所需之能，僅97.9仟卡，較之前法，經濟多矣。



近人對於此法，研究不遺餘力，惟食鹽之熔點甚高(約820°)，足侵損諸種材料，且鈉之氣壓亦大，燃燒損失頗多，故難成功。後唐斯(Downs)氏發明適當之電解槽，終行之於工業，今德、美等國已採用之。

右圖是其裝置，食鹽自電解槽之上部灌入，受槽中餘熱，先失水分，後漸熔融，熔融鹽接於陰極鐵板，鈉遂析出。所生之鈉集於鐵網隔膜A內，因其質輕，故上昇管內，而集於器B。據唐斯氏之方法，電解時之溫度約 $600^{\circ}$ ，想係食鹽之內，另加其他鹽類，例如 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ， $\text{NaF}$ 等，故熔點降低，否則必高出於 $800^{\circ}$ 也。



第八八圖  
電解食鹽以製鈉之裝置

## 第六篇 合金工業

### 第一章 合金概說

1. 合金 金屬之種別雖多，惟能單獨供實用者少，故多取二種以上金屬，使之融合為一，以應各種需要。若是二種以上之金屬融合而成之複合體，稱為合金或齊。然碳、矽、硫、磷等非金屬成游離或化合狀態而熔於合金中者亦多。

2. 合金之組織 合金之組織，可別為下述三種。(1)固溶態，(2)化合物，(3)共晶態。

(一)固溶態 一成分金屬成固態而溶於另一成分金屬中者，為固溶態，視若一種金屬，雖以倍率極大之顯微鏡難檢別其成分金屬，且任何機械手段，亦難使之分離。

(二)化合物 化合物為成分金屬依分子量之比率而化合者。但成分金屬之比率，與其原子價定律不符。

(三)共晶體 共晶體者，成分金屬以一定比率和合，此成分金屬各自成晶體，其晶體混和極勻，遂成所謂共晶混合體。合金必屬於上述三者之一，或成二種或三種之混合狀態。

3. 合金之特性 合金之特性與其成分金屬之性質之總和或平均值不等。其重量或比重雖與其成分金屬有密切關係，然色、光澤、



硬度、韌性、熔點、耐久性、傳導性等，則大相逕庭，不能預斷，故難以一定之定律以通示之，以概言之，惟可得而知者，即合金較其成分金屬大致硬度高，熔點低、電阻大，氧化較難，且色澤久而不衰，實用之合金即利用此等特點。

4. 合金之種類 合金之種類甚多，為便利起見分為(1)特殊鋼，(2)銅合金，(3)輕金屬合金，(4)其他合金，而擇其要者述之。

## 第二章 特殊鋼

近世機械工業發達以來，分門別類，愈專愈精，所需金屬材料，亦紛歧複雜，難於一致，而舊時碳鋼，已不能應此需求，故於碳之外，復於鎳、鉻、鈮、錳、鎢、鈦、矽等中，擇一種或二種以上，以適量混入碳鋼中，而製所謂特殊鋼，各依其性質，施於各種用途。特殊鋼之強度、硬度、韌性、彈性、減摩性、耐蝕性等，遠較碳鋼為優，且自高溫徐徐冷卻，亦不失其硬度，故應用頗廣。

1. 鎳鋼 含碳 0.3% 左右之鋼，加鎳熔合而成，較之普通鋼，韌性、硬度俱大，彈性極限亦高，且對腐蝕作用之抵抗加強，施以適當之熱處理後，殊能發揮其特長。鎳鋼因含鎳之多寡又別為數種。

(一)普通鎳鋼 含鎳 3—5% 者稱為普通鎳鋼，其彈性比之碳鋼約增一半，施以適量之熱處理後，其韌性較普通鋼約增 5—6 倍，且不易磨損與腐蝕，是其優點。

普通鎳鋼用於推進機之軸，汽車及火車之軸、各種傳動軸、齒輪、蒸汽臥輪之翼、橋梁材料、彎曲軌道、大炮、及其他多受震動或衝擊

之處。

(二)高鎳鋼 鎳之含量更多，則延性大、彈性少、硬度增，加工不易，用途遂狹。但含鎳 18% 以上者能耐海水之侵蝕，故適於船用罐之管部，又含鎳 30% 以上者，可用為水雷防禦網之材料。且其電阻大，故含鎳 25—28%，含碳 0.3—0.5% 之鋼，多用為電阻器之材料。

(三)因鋼 含鎳 35—36% 之鋼稱為因鋼 Invar。Invar 為 Invariable 之略，即不變之意。其膨脹係數為 0.0000088，僅當普通鋼之  $\frac{1}{12}$ 。此值於 150° 以下為然，若溫度過此，則其值漸增，至 300° 以上，幾與普通鋼無異。因鋼多用於某種器械其長度須不隨溫度而變化者，例如時鐘之擺、卷尺、精密器械之部分材料等。

(四)依鋼 因鋼中加 12% 之鉻而成之合金稱為依鋼 Elinvar。Elinvar 為 Elasticity Invariable 之略，即彈性不變之意，此名與其實際相符。適於作時計發條之用。

(五)普鋼 含鎳約 46% 之鋼，稱為普鋼(Platinite)，其膨脹係數為 0.000009，與玻璃(0.000008)或鉑(0.000009)相近，故用製嵌網玻璃板之鐵線，並用於電泡絲封入玻璃之部分。

2. 鉻鋼 碳鋼中加鉻者為鉻鋼。因組織複雜、粒子微細，故其質硬，不易摩擦與腐蝕。鉻量多者，雖熱至高溫，而於空氣中徐冷之，亦能變硬。即有空氣淬煉性。惟其脆性增加，是其缺點，故一般所用者，鉻之含量多在 1.5% 以下。鉻鋼用製鎚、鑿、鋸、鑽、刀等。

鉻鋼中含鉻 11—15%，含碳 0.5% 以下者，稱為不銹鋼，不但能耐有機酸及海水之侵蝕，且於空氣中加熱時，雖至 800° 亦不生銹。

故多用製刀、叉，及其他飛機與汽車機關之瓣，蒸汽臥輪之翼，礦山機械、製冰或冷凍機械、紡織、製紙、洗濯用機械之一部等。

3. **鉻鎳鋼** 鉻與鎳以適當比率配合，加於碳鋼，使鉻鎳之優點，兼收並蓄，而得優良之鋼料。鉻能使其柔韌，鎳能使之剛強，故硬度高、韌性大，且富強度與耐蝕性。其成分為碳 0.2—0.5%，鎳 1.5—3.5%，鉻 0.6—1.5%。高級機械、汽車、飛機等之軸，大砲、水雷氣室、砲彈、裝甲板、氫添加用等之高壓罐等俱用之。

4. **鈮鋼** 鈮能與鋼中之氮、氧化合，成五氧化鈮及氮化鈮而移入礦滓，因此直接使鋼之粒子變細，間接使鋼之性質改良，是以鈮鋼質硬而強，且富韌性。然單純鈮鋼，不宜實用，故多於鉻鋼中加 0.2% 以下之鈮而製成鉻鈮鋼。其成分為碳 0.18—1% 鉻 0.6—1.1%，錳 0.35—0.6%，鈮 0.16—0.2%，性能與鎳鉻鋼相似，可以代用。鈮鋼多用於傳動軸、車軸、曲柄軸、活塞桿、齒輪、鐵帽等。

5. **鎢鋼** 鎢加於鋼中，能使帶磁性，且使其粒子變細，又自高溫徐冷，能自變硬。含碳 0.6% 左右，含鎢 55% 左右者，多用製永久磁鐵。

然鎢若以高度之比率單獨加於鋼中，則其韌性、強度、衝擊抗力等並不優秀，故少用於建築材料，多用為磁鐵鋼、高速度鋼等。

6. **鈹鋼** 鈹鋼之性能與鎢鋼相似，可為其代用品。又鈹鋼不易燒壞，是其特長，故巨砲之砲身等用之。

7. **高速變鋼** 近來機械工場中，用於截削金屬之工具，概由高速度鋼製成，此鋼為含碳、鎢、鉻之四元合金。高速度鋼經強熱後，於

空氣中徐冷時，頗能變硬，即具空氣淬煉性。用製截削工具，加以適當之熱處理後，截削能力，遠較普通碳鋼為大，其鋒刃雖受摩擦之熱，變為鈍赤，亦不挫縮，反硬度加高，截削能力增大，是即其所謂**赤熱硬性**者。至其截削速度尤大，若以普通工具用鋼，截削軟鋼厚板，則其速度為平均 8m，最高 30m，今用高速度鋼，則其速度為平均 25m，最高 150m，因其截削之速度甚高，故以此得名。

高速度鋼為 1868 年英國之勞柏特·墨希特 (Robert Mushet) 氏所首先發明，氏於鋼中加以碳 1.5—2.0%，錳 7—8%，錳 1—2%，以製成特殊鋼，此鋼於空氣中冷卻時，硬度反增，遂名之曰**自硬鋼**，而公於世。俟後於 1900 年美國泰羅 (Taylor) 氏與懷特 (White) 氏仿墨希特之自硬鋼而以鉻代其錳，效果更佳，截削速度愈高。斯為高速度鋼之起源。至今日所用者，除加以上四元素外，更加以鉬、釩、錳、矽等。

茲述有名之高速度鋼數種，並示其組成如次。

高速度鋼之組成

	C	Si	Mn	Cr	W	Mo	V
馬奇斯曼鋼(奧)	0.46	0.11	微量	5.06	17.22	2.5	—
特種馬奇斯曼鋼(奧)	0.88	0.28	0.07	5.69	18.19	0.6	1.16
洛布希佩利阿鋼(英)	0.68	0.21	0.25	3.84	18.01	—	1.21
希弗爾得鋼(德)	0.45	0.17	0.02	3.22	18.32	—	0.76

8. **磁鐵鋼** 廉價之永久磁鐵為含碳 1.5% 之碳鋼，較優者為錳鋼，今歐美通用者皆含錳 5—7%，碳 0.5—0.8%。日本本多光太郎

博士所發明之 K. S. 磁鐵鋼爲含碳 0.4—0.8%，鈷 30—40%，錫 5—9%，鉻 1.5—3% 之鋼，而自 950° 以油淬煉而成者。K. S. 磁鐵鋼一旦帶磁性後，雖經沸煮 11 小時，亦不變其磁性。

### 第三章 銅合金

以銅爲主成分之主要合金有黃銅、青銅、鉛銅、德銀、蒙銅等。

1. **黃銅**(Brass) 銅與鋅可以任何比率混合，惟最有用者，爲由銅 70% 鋅 30% 而成，是稱爲**七三黃銅**。抗張強度、及伸長係數極大，便於敲打、旋壓或引伸等操作，故易於成形。汽罐、臥輪之翼根等用之。然爲求其價廉，則鋅之比率，不妨稍多。例如藥英用黃銅由銅 67%，鋅 33% 而成。

又銅 60% 鋅 40% 之合金稱爲**蒙茲銅**(Muntzmetal) 或**四六黃銅**，其強度大，可由熱處理調處其機械的性質，較之其他黃銅能耐海水，曾盛用爲船底之覆板。

2. **青銅**(Bronze) 青銅爲銅與錫之合金，時或加以少量之鋅與鉛。其色金黃，質緻密而強度大，熔融時富流動性，故適於成形，用以鑄造大砲、鐘、銅像等。其用途不同，成分稍異，今將古來所常用者數種示之如下表(見 P. 143)。

3. **鉛銅** 銅 90% 與鉛 10% 之合金，色帶金黃，有如 22 開金。此外適於鍛冶，不易腐蝕，強度高、韌性大與比重小，皆爲諸種黃銅所不及。其抗張強度一平方毫米有 38 仟克，板、桿、發條、小刀、叉等常用之。

主要青銅之成分

名 稱	Cu	Sn	Zn	Pb	用 途
砲 金	90	10	—	—	往時用鑄大砲
12 號 砲 金	88	10	2	—	英、美、日之海軍用之
鐘 銅	85—75	15—25	—	—	鑄造銅鐘
像 銅	88—95	2—10	0.5—10	0—2.5	鑄造銅像
鏡 銅	66	34	—	—	鑄造鏡
機 械 用 青 銅	86	10	4	—	瓣、管塞、軸承、彈簧銅線

4. 德銀 (German silver) 此為銅、鋅與鎳之合金，其成分雖不定，普通則概由銅 40—67%，鋅 17—31%，鎳 5—34% 而成。

鎳色銀白，抵抗化學的浸蝕力頗大，銅具黏性，鋅則利其價廉，且可用以加減鑄造性及可熔性，故三者相混，各具特長，有此優點，應用頗廣。然鋅量較多，則強度、硬度、變小，延性展性亦減，且有害於對化學浸蝕的抵抗力。德銀用製食桌器皿、或器械、計量器、醫療器械等。

5. 蒙銅 (Monel metal) 鎳 68—70%，鐵 1.5—3%，其餘以銅充之，其成分最普通者為鎳 60%，銅 33%，鐵 7%。色銀白，富耐蝕性、強韌性、與抵抗性，抗張強度每平方毫米達 46—56 仟克。用於推進機、臥輪翼、煤氣機關之活瓣，與活塞等。

## 第四章 輕合金

近時汽車航空機日益進步，所用金屬材料皆取質輕而強度高者，

故由鋁、鎂等爲主成分之所謂輕合金，遂需量激增。其主要者如次。

1. **鎂鋁合金** 由鋁與鎂二金屬合成。其中鎂之含量有達 10% 者，惟普通市場所見者含鎂較少，最少者僅 0.5% 左右，最多者不過 2% 以上。鎂鋁合金比重小，酸類較稀薄者不易腐蝕，故用製廚房用具、理化器械或醫療器械等。

2. **杜拉明合金** 杜拉明合金 (Duraluminium) 由鋁 95%，銅 4%，錳 0.5%，與鎂 0.5% 而成，兼含少量雜質如鐵與矽等。此合金於 500—520° 間加熱 1 小時而後浸於冷水，約經數日能揮發 40 Kg. 之抗張強度，且此時適於加工，故便於成形。比重約 2.8，熔點約 650°，用製棒、厚板、薄板、線、管並用以鑄物。此合金又用於航空機及製其他需輕而強韌之裝置，又齒輪及軸承等時亦用之。

3. **Y 合金** Y 合金之成分爲鋁 92.5%，銅 4%，鎳 2%，鎂 1.5%。經高溫延壓以後，自 520° 驟冷之，則得 38 Kg. 之抗張強度，其熱傳導率大，且能耐腐蝕作用，故多用製活塞。

4. **希爾明合金** 希爾明合金又名阿爾派克斯合金，其成分爲鋁 86.5%，矽 13.5%，皆用於鑄造。比重 2.5—2.65，凝固時收縮力較小，約與鑄鐵相仿，故鑄造時，少裂之虞。此合金熱至 830° 時，加以 2% 之氟化鈉 NaF，或熱至 750° 時，加以 0.1% 之鈉，則其組織愈變微細。

用製汽車、火車之活塞，連接桿，及各種機械之部分裝置。又因難於腐蝕，故亦用製船用機械之部分裝置。

5. **依來克得朗合金** 此乃鎂爲主成分之輕合金，含鎂 92.5%，

鋁 4%，鋅 3%，錳 0.5%。比重約 1.8。其抗張強度於鑄造品為 20 Kg，鍛工品為 35 Kg，幾可與杜拉明合金相匹。

此合金雖不易延壓為厚板，但適於鑄造，便於製作，故航空機、汽車、照相機、望遠鏡等之部分裝置多用之。

## 第五章 具特性之合金

### 1. 低熔點合金

(一)融金 鉛(327°)、錫(232°)、鎬(321°)、銻(271°)等金屬，熔點皆低，若適量融合之，可得熔點更低之合金。此等合金，通稱為融金。融金用於自動防火栓，防火幕等之防火設備與電流保險絲等。

融金之成分

名 稱	鉛	錫	銻	鎬	溶 點
武 德 合 金	2	1	4	2	60.5
羅 斯 合 金	1	1	2	0	94
牛 頓 合 金	5	3	8	0	94.5

(二)軟鐵 軟鐵(Solder)之成分或為鉛 2 錫 1，或為鉛錫各半。又有由錫 63% 鉛 37% 而成者，最易熔融，熔點約 182°，用以銲接白鐵等。

又塗於銅鍋等內面之白鐵亦為錫與鉛之合金，然鉛量較多，則易溶於含有酸類之液中，殊礙衛生。故含鉛 10% 以上之合金用以製造或修補飲食器皿，又含鉛 5% 之錫合金鍍於與飲食物相接觸之用具者，皆在被禁之列。



(三)活字金 活字金(Type metal)普通以鉛爲主成分,加以錫、錫而成,用製活字之合金,必須具備下列數種條件,(1)易於鑄造,且能充實字模,自然堅硬。(2)不易摩擦,雖受高壓,亦難破損。(3)熔點較低。

適於第一點則用錫最宜,因錫於凝固之時,體積膨脹故也。其第二點若加減錫量而調處得宜,亦可如意,如加以少量之錫更能適合,活字金之成分比率,各工場中,皆視而不宜,惟由鉛 79%,錫 16% 及錫 5% 而成者,亦其一種,此合金之熔點約 250°。

2. 電阻用合金 一般含鎳之合金雖於高溫,亦難氧化,又電阻甚大,且其電阻,隨周圍溫度之昇降而變化,即溫度係數較小,此種合金,多用製電阻線。

(一)鎳鉻合金 以鎳與鉻爲主成分之合金,稱爲鎳鉻線,電阻大,於高溫不變質,且溫度係數小,故用爲電阻線最宜。其組成不一,有爲鎳 60,鉻 12,鐵 26,錳 2,或爲鎳 66,鉻 22,鐵 10,錳 2 者,因能耐 1100° 之高溫,故除用爲電阻線外,又用於電熱裝置與電爐之發熱部。

(二)康銅 康銅(Constantan)爲鎳與銅之合金,其電阻與對熱之抵抗,雖次於鎳鉻合金,但其溫度係數,於常溫極小。其組成為銅 60,鎳 40,用爲量電器之電阻線。

(三)錳銅 錳銅由銅、錳、鎳三金屬合成。由銅 84,錳 12,鎳 4 而成者亦其一種,其電阻之溫度係數極小,幾等於零,故用爲測電阻之標準,又用製精密器械。

(四) **德銀** 德銀為銅、鋅、鎳之合金，自昔用為電阻線，惟因其中含鉛，屢經冷熱，遂呈脆性，是其缺點。其成分之比率或為銅 55%，鋅 27%，鎳 18%，或為銅 47%，鋅 23%，鎳 30%。

3. **耐酸合金** 鎳鉻合金或鎳鉻鐵合金等，雖於高溫亦難氧化，又能抵抗燃燒煤氣與種種化學藥品之腐蝕作用，此因其成分鉻，能與氧化合，生氧化鉻，而形成緻密之薄膜，足以保護內在金屬故也。所謂歐拉加、伽利特合金者，即含鎳 60% 與鉻 16% 之鋼，雖強酸，如鹽酸、硝酸、硫酸等亦難侵蝕之，故用製酸之容器與濃縮器等。

又鐵中加砂 13—15% 而成之合金，即稱謂**砂鐵**者，亦能耐酸，除氟化氫、溴、及硫之氯化物外，其他酸類幾俱難侵蝕之，故用製唧筒、注油管塞、蒸發鍋及其他化學實驗室用具。

4. **發火合金** 合金受強烈摩擦或打擊即能迸出細粉，同時發熱而成火花，足使其他可燃物發火者，稱為**發火合金**。如奧衛爾合金、昆海姆合金等是。前者之組成為鈾 65%，鐵 35%，後者之組成中，又加以化合氫 1.3%，故發火性更為銳敏。

## 第六章 合金組織之研究法

1. **合金組織之研究法** 檢金屬或合金之微細組織可截取金屬截面，用為試片，加以磨研，至光平如鏡，乃以藥液使之稍稍腐蝕，然後照以適當光度而以顯微鏡檢之。

法先取金屬或合金，截取試片，如指頭大小，其表面以砂或金剛砂、砥石等研之，俟平坦後，復取砂紙貼於厚玻璃板面而縱橫磨擦之。

砂紙始用較粗，逐次更換細者。

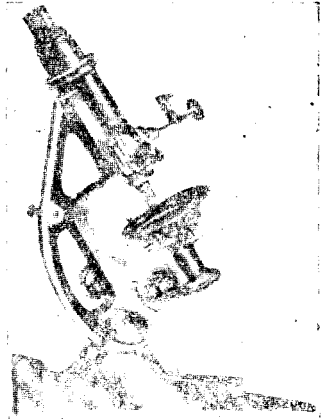
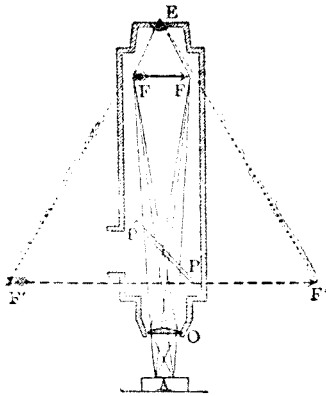
次以此試片，置琢磨機上磨治之。琢磨機有多種，普通為徑 20—30 cm. 之圓盤，由砲金或木製成，盤上貼以鹿皮或駱駝呢。磨治之時，取氧化鐵或氧化鋁粉，數經水篩，取所得細粉，勻播水中，而執試片，下垂水中，使粉末附着其面，然後置上述琢磨機上，運轉水平或垂直旋轉軸以磨之，1 分鐘約數百次，至試片面上，滑潤光澤，磨痕盡失而止。

腐蝕液之組成

一般鐵及鋼用	(A) 硝酸 1—5% 之酒精溶液 (B) 苦味酸 4% 之酒精溶液
特殊鋼用	(A) 鉻酸 2 g, 濃硫酸 25 c.c. 之混合溶液 (B) 硝酸 10% 之酒精溶液
銅合金用	(A) 氯化鐵 10 g, 鹽酸 30 c.c., 水 120 c.c. 之混合溶液 (B) 氯化銅氨 10 g, 水 120 c.c. 之混合溶液
鋁合金用	(A) 氫化氫 1 c.c., 水 10—20 c.c. 之混合溶液 (B) 氫氧化鈉或鉀之 20% 以下之水溶液

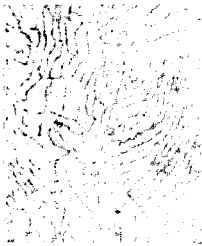
以此磨光後之試片，浸於上表之腐蝕液中，少頃取出，則腐蝕程度，因金屬之種類及結晶之配列而異，或因被侵而生凹凸，或因氧化而發彩色，乃置次述之金屬顯微鏡下檢之，則組織若何，不難明晰。

2. 金屬顯微鏡 顯微鏡用以檢金屬之組織者，其應用原理，與普通顯微鏡大體相同，惟另有一種稱為照明器之反射鏡，因金屬俱不

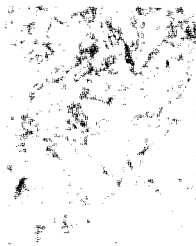


第八九圖 金屬顯微鏡之成像與外觀

透明，下方光線，不能透過，故用此以採光。如圖示，來自橫側之光線，當於直角稜鏡或成  $45^\circ$  傾斜之平面玻璃 PP，則折向垂直方向，通過物鏡 O，照於試片 A 面。由是射於金屬表面之光，復垂直反射，回入物鏡，而於圓筒內生擴大之實像 FF。由目鏡 E 部下視，於明視距離內，見一更大之虛像 FF'。但腐蝕面上，凹凸不平，光線有不向垂直



第九〇圖  
鐵鋼(碳0.9%)



第九一圖  
鉻 鎳 鋼



第九二圖  
黃銅(銅75%, 鋅25%)

---

反射而成漫射者，則鏡內無由見之，遂生暗影。上圖爲碳鋼、鉻鎳鋼、及黃銅之組織所攝之影。

## 第七篇 燃料工業

可燃物取空氣中之氧而燃燒時，其所發之熱可以利用而合於經濟原則者，稱為**燃料**。燃料分為固體燃料、液體燃料與氣體燃料三種，又各有天產者與加工者之別。

### 第一章 固體燃料

主要之固體燃料為木材、木炭、煤、焦煤、練煤、微粉煤等。

1. **木材** 木材之主成分纖維素( $C_6H_{10}O_6$ ) $n$ 無單獨存在者，多與其他有機物，尤以與木質相結合，成為木質纖維。其量隨木齡而增，終達過半。

剛採伐之木材，含水分甚多，達30—60%，於空氣中乾燥後，猶含15—20%。含碳量約50%，發熱量每1仟克約2800—2900仟卡。其經充分乾燥者，每1仟克達3800仟卡。

木材昔多用為重要燃料，今則僅用為家庭燃料，至工業上除特別需要長焰，或於缺乏煤之森林地帶外，皆不用之。

2. **木炭** 木材乾餾時，散去揮發成分而餘以炭為主成分之黑色固體。是為木炭。製造時有堆燒碳化法與乾餾碳化法。

(一)**堆燒碳化法** 山林地帶，多採用之，有土竈法與石竈法二種。**土竈法**於平地之上用黏土築竈，形如半球，其中堆積木材，點以

火，用粘土杜塞竈門，僅留風口，通以適量空氣，則原料之一部燃燒，因其熱力，使其餘之木材碳化。碳化既畢，乃使風口、煙口，全部閉塞，俟完全冷卻後，乃取出之。石竈法用石築竈，其內堆積木材，使竈口之一部，着火燃燒。俟火焰內進，乃閉塞竈門，僅餘風口。碳化之進行狀態，可自出自煙口之煙色與竈內之火色視之。至適當時期，於風口上部，上向開孔，孔直徑約 3 cm，碳化愈進，孔數漸增，此時空氣自孔突入竈內，而燃燒益熾。少頃啓竈口，將前側或赤熾狀之木炭，抓出外部，以消粉（砂、灰、木炭粉之混合物）淹沒之，稱為埋火。以後順次將內部之赤熾木炭抓出，埋火後即成。



第九三圖 土竈炭燒法



第九四圖 石竈炭燒法

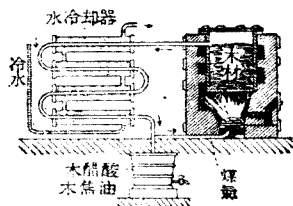
(二) 乾餾炭化法 木材置鐵製甌中，自外部加熱乾餾，即成木炭而副產木醋酸、木精、丙酮及木焦油等。

乾餾時所生之揮發物，導入冷凝裝置，則木醋酸、木焦油液化，而木燃氣則用為燃料，使甌加熱。

由堆燒炭化法製成之木炭，有白炭與黑炭二種。白炭主用血槲等為原料，炭質緻密，比重亦大，叩之發金屬音。外皮灰色，燃點較高，火力強而持久。所謂堅炭者即是。黑炭主用檜、櫟等為原料，炭質不

硬，外皮色黑。燃點較低，雖火力不弱，但不持久。所謂軟炭或稱土窰炭者即是。

其他特種木炭有松炭，為松木碳化而成，多供冶金用，又乾餾炭，由乾餾碳化法而得，品質不良，可用代黑炭。



第九五圖 蒸餾碳化法

木炭之含碳量因種類而異，完全乾燥之優良木炭含碳量達 90%，市販品多含水分，含碳量約 80%。其發熱量每 1 仟克約 6500—8000 仟卡。

3. 煤 煤為太古植物，經地殼變動，埋沒地中，遠歷歲月，受高溫高壓與微生物之作用，腐朽變質，其中氫、氧，含量漸減而碳量漸增，遂成為各種化石燃料。其主成分為碳，此外含若干氫、氧、硫、氮及灰分等。煤因碳之含量而分為泥煤、褐煤、黑煤、無煙煤等。

(一)泥煤 泥煤於化石燃料中年代最近，多為產於北部溫帶之植物或苔類，於水中分解而成，外觀成海綿狀或土塊狀。此燃料含多量水分，剛採掘而得者，含水 80—90%，故使用前必乾燥之使水分減至 5—30%。乾燥之泥煤，含碳量約 55%，其發熱量每 1 仟克，約 3500—4500 仟卡。

(二)褐煤 褐煤較泥煤為古，碳化亦多，呈褐色或黑色。質脆而易碎，且易風化。褐煤之含水量時達 30—60%，於空氣中乾燥後，猶含水 10%。其含碳量約 60—75%，發熱量每 1 仟克約 4000—5000 仟卡。



褐煤之品質亦有優劣，優者呈黑色，碳化較多，且無木紋，劣者呈褐色，木紋猶存，易於破碎。

(三)黑煤或瀝青煤 普通之煤，多為黑煤，其碳化程度較褐煤更進，呈純黑色，有脂肪光澤。含碳量達 75—92%，發熱量每 1 仟克約 5100—7300 仟卡。

種類	成分			揮發分 900°	焦煤之 性狀	用途
	C	H	O+N			
過黑煤	75—80	4.5—5.5	15—19.5	40—45	砂狀易碎	反射爐用，煤氣製造用
煤氣用煤	80—85	5.0—5.8	10—14.2	32—40	雖粘結而柔軟	煤氣製造及反射爐用最宜，又爐用及家庭用
爐用煤	85—89	5.0—5.5	5.3—11	26—32	相當粘結	爐用最宜，又煤氣製造，焦煤製造，及家庭用
焦煤用煤	88—91	4.5—5.5	5.5—6.0	18—25	強粘結	製鐵用之焦煤製造用，汽鍋用，家庭用，爐用
無煙汽鍋用煤	90—93	4.0—4.5	4.0—5.5	1.5—2.0	砂狀易碎	汽鍋用最宜，因無煤煙故都市多用為燃料

黑煤又分為過黑煤、煤氣用煤、爐用煤、焦煤用煤、無煙汽鍋用煤等。其性質、用途、列如上表。

(四)無煙煤 碳化程度最大，質脆，破面呈貝殼狀，揮發分極少，雖熱至 900° 而所生揮發分亦不過 10%。含碳量約 95%，不易着火，

發熱量大，通常每 1 仟克約 6900—8300 仟卡，能生多量之焦煤分 90—95%，但無粘性。供汽鍋用、鼓風爐用或練煤製造用。

4 焦煤 爲乾餾煤所得之產物，用焦煤爐乾餾而得者，稱爲爐製焦煤，用煤氣甌乾餾而得者稱爲煤氣焦煤，由低溫乾餾而得者，稱爲半成焦煤。

煤置焦煤爐中，不通空氣，而以副產之煤氣強熱之，則得焦煤。此時所生之氣體，導出爐外，經洗滌、冷卻，可提取煤焦油、氨、苯等，又所生煤氣，一部用爲燃料，使爐加熱，一部供家庭或動力發生燃料。爐中所餘之焦煤，發熱量約 6300—8000 仟卡，其熱力及熱度，俱較煤爲強，且能耐壓，燃燒時不致變形，故用於鼓風爐以冶金最宜。

因煤之種類品質相異，乾餾方法不同，所得焦煤，亦非一致。由煤氣製造而得，即所謂煤氣焦煤者，質脆而多灰分，品質較劣。由低溫乾餾(550—600°)而得，即所謂半成焦煤者，猶含揮發分 8—12%，有多數細孔，故着火、燃燒俱佳，適爲家庭用無煙燃料。惟其質脆，不宜於鼓風爐以冶金之用。

5 練煤 粉末狀之無煙煤、焦煤、或木炭等乏使用價值者，可加以粘着劑、如木瀝青、煤焦油、瀝青、石油瀝青等以粘合之，然後團爲球形或壓爲磚狀，既利搬運，亦便燃燒。

歐美機關車多用之，德國之國有鐵道亦多採用褐煤及練煤。

練炭用爲家庭燃料最宜，火力既佳，使用亦便，且無煙無臭，若自取無煙炭、木炭、煤氣焦炭、半成焦炭等之成屑狀者，加以灰或黏土，拌和後捏成小球，隨用隨製，更爲便利。

6. 微粉煤 泥煤、褐煤、黑煤、無煙煤、焦煤等用粉碎機碎為粉狀，通以適量之空氣而燃燒時，其燃燒狀態，頗為完全，與氣體或噴霧狀之液體相似，故火力熾盛。微粉煤之表面積，比之煤塊，大 800—900 倍，因與氧之接觸面大，故燃燒甚速，不致生煙。又點火滅火俱便，故水泥工業、冶金工業與汽鍋加熱等用之。



第九六圖  
微粉煤之燃燒法

## 第二章 液體燃料

一般液體燃料，發熱量大，過剩空氣量少，故欲得同一熱量，所需液體燃料，遠較固體燃料為少。又液體燃料若燃燒得宜，則無殘渣或煤煙，故飛機、飛船、汽車、狄賽爾機 (Diesel engine) 等多用之，實為運輸、交通與戰鬥機關所不可缺之燃料，世界列強所以亟亟於石油政策者，亦由是也。

液體燃料中天產者為石油原油，加工者為石油之各種製品，人造揮發油、人造石油、代用液體燃料等。

### 第一節 石油原油

1. 石油原油 石油原油為有機物受高溫高壓後分解而成，色黑，成油狀，發螢光，比重約 0.77—0.95。世界石油產額，年約 13—15 億箱（約 2 億仟升），其產地及產量如下表。

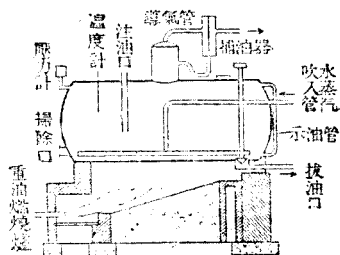
1932 年世界原油產額 (單位 1000 箱)

國 名	產 出 量	%	國 名	產 出 量	%
美 國	781,845	59.9	秘 魯	9,900	0.8
俄 國	158,050	13.9	印 度	8,430	0.7
委內瑞拉	116,300	8.9	波 蘭	4,115	0.3
羅馬尼亞	54,160	4.1	薩爾瓦克	2,400	0.2
波 斯	49,470	3.8	埃 及	1,790	0.1
荷領印度	39,000	3.0	日 本	1,646	0.1
墨 西 哥	32,805	2.3	德 國	1,617	0.1
哥倫比亞	16,417	1.3	厄瓜多爾	1,595	0.1
阿 根 廷	13,000	1.0	加 拿 大	1,057	0.1
特立尼達	10,100	0.8	其 他	1,942	0.1
世 界 總 計			1,305,579		

2 原油之分餾 原油為多數沸

點各異之烴混合而成，此外，更含氧、硫、氮等化合物，故蒸餾之，因其沸點之高低，可分取多種適用之油類。

普通常用者為水平式分餾器，內容原油約 100 仟升，徐徐由下方加熱，先餾出揮發油而集於受器。



第九七圖 原油之分餾

揮發油餾盡後，乃吹入水蒸汽，吹入之量，隨蒸餾時間而增。由

是於揮發油後，餾出燈油，次得輕油，最後殘餘重油。

所得之揮發油、燈油與輕油，各用強硫酸滌之，以除鹽基性雜質或不飽和烴，次以氫氧化鈉洗之，以除附着之酸，與石炭酸脂肪酸，及其他酸性雜質，最後復用水洗，遂得製品如次表。

殘餘器中之重油，可直接用為重油燃料，或更置重油釜中，再加蒸餾以分取輕油、機械油及瀝青。

如上述原油分離精製為各種製品之法，稱為製油法。製油法因原油之性質及製品之需量而略有不同，今將日本之製油工程表列如下。

	餾溫 出度	比 重	蒸餾	洗滌 $H_2SO_4$ $NaOH$	製品
原油	揮發油	150° 以下	0.65—0.77	粗汽油 粗揮發油 殘滓	汽油 揮發油
	燈油	150—300°	0.75—0.87		燈油
	輕油	300—360°	0.84—0.86		輕油
	重油殘滓		0.86—0.95	蒸餾 輕油 粗機械油 瀝青	機械油

(一)揮發油 分餾時於150°前所餾出者為揮發油，普通所稱為石油醚、石油精汽油、石油揮發油等者，皆為其製品，用為溶劑、洗滌劑，並為汽車、飛機、飛船之發動機等之重要燃料。

(二)燈油 分餾時於150—300°間所餾出者為燈油，作軍器洗

濯劑，殺蟲乳劑，油發動機之燃料，並作燈油及煖爐用。

(三)輕油 輕油溜出於燈油與重油之間，故一名**中間油**，為燈油之沸點較高之部分與重油之沸點較低之部分混合而成，此製品之種類頗多，故沸點亦無一定，大概在 200—400° 之間。用為油發動機之燃料並作水煤氣之增碳用、燈臺用，天然汽油之提取劑，軍器之洗濯劑用等。

(四)重油 由原油餾出揮發油、燈油、及輕油後，所殘餘者，即為重油，可直接使用，或更置重油釜中蒸餾之，使殘餘瀝青而用其餾出物。重油多用為狄賽爾機、船舶、軍艦、潛水艇等之燃料。

(五)機械油 殘餘釜中之油內，含石蠟、土瀝青等較少者，可選用為機械油，惟普通更再蒸餾之，取去輕油及土瀝青，而後注入機械油釜中，吹入水蒸氣而蒸餾之，或於減壓下蒸餾之，以分取紡錘油、機器油等，其殘留釜中者，用為機筒油。

(六)石蠟 含蠟重油為石蠟及機械油之混合溶體，故精製之，既可提取石蠟，又可製成機械油。

由含蠟重油以取石蠟時多應用冷卻作用。其裝置如圖示，外管為同心鐵管二個，收由氨液製冰機所得之冷食鹽水，流注其中，內管為裝有推進機之軸，當軸旋轉時，含蠟重油，逐次前進，漸經冷卻而石蠟析為晶體。



第九八圖 石蠟結晶器

次用壓榨機榨出油液，則得粗製石蠟。粗製石蠟用硫酸洗滌後，

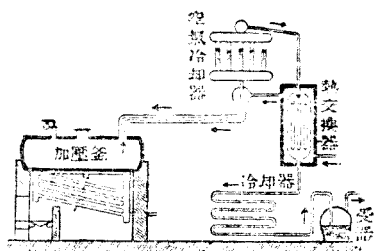
更以脫色劑(酸性白土、骨炭等)使之褪色,即成純白色。

## 第二節 揮發油

近時汽車、飛機、摩托自行車、汽艇、消防唧筒等發達以來,揮發油之需要亦隨之增加。即以日本爲例,於10年以前,揮發油之需要,年僅8萬至9萬仟升,至於今日,年需100萬仟升,約增10倍。然自石油原油提製揮發油時,僅得2成6厘,爲補其不足起見,應設法由重油或由自然氣製備。

1. 由重油或輕油以製揮發油之法 由重油或輕油以製汽油時,使重油中之高級烴加熱分解,化成分子量較小之低級烴,即成汽油。惟加熱分解時所起變化,並不若是簡單,更有種種化合,種種分子轉換,實際固甚複雜也。

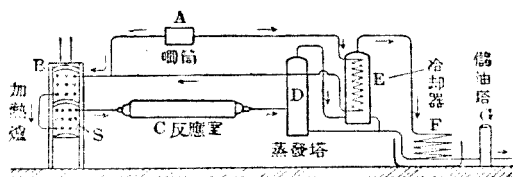
(一)巴登法 石油之加熱分解法不一,據巴登法則取原料油於常壓下徐徐熱至 $120^{\circ}$ ,以除其水分,而後漸加壓力,最後釜內之壓力達5氣壓左右,同時熱至 $400^{\circ}$ 前後以分解之。分解而生之氣體於空氣冷卻器、熱交換器等冷卻後,更通入冷卻器,而集於受器。分解油之量約當原料油之68%,更經蒸餾,所得汽油,約當原料油之30%。當分解進行時,釜中殘餘之油漸變濃稠,至比重近1時,作業遂止,取出濃稠殘油,可用



第九九圖 巴登法之重油分解裝置

鋪道路。

(二)克羅斯法 克羅斯 (Cross) 法須用高壓，美國於 1921 年施之於工業以來，多仿用之。此法不用蒸餾器，僅於加熱爐 B 中，設以鐵管 S，藉 A 部唧筒之力，將原料油灌入其中，經熱後，噴出於大砲形之反應室 C。反應室為堅固之鋼製圓筒，其中於 460—490° 間，加以 45—70 氣壓而使分解。次減低壓力，令通入蒸發塔 D 中，則一部凝縮，溜集底部，一部於冷卻器 E, F 中經冷卻後，入儲油塔 G 中，用為燃料油。



第一〇〇圖 克羅斯式分解蒸餾裝置

此外尚有達布斯 (Dubbs) 法，孫金斯法等。皆用高溫高壓使重油或輕油分解以製汽油。現美國等已施之於大工業，全世界汽油產額之 30% 以上，俱由此法製之。

2. 由自然氣以製揮發油之法 自然氣之主成分為甲烷  $\text{CH}_4$ ，其產於石油地帶者，經凝縮後，即含有可製汽油之石油蒸汽。

自然氣多產於美國，占世界產額之 95%，其成分約可別為四種，列如下表(見 P. 162)。

由自然氣以製揮發油時，有壓縮冷卻法，使自然氣經壓縮冷卻而液化，又有吸收法，使自然氣為輕油或重油所吸收，更有吸附法，使自



然氣爲活性木炭等所吸附。

自然氣之成分

	CH <sub>4</sub>	高級 烴	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
1	86.7	9.5	1.7	2.1
2	86.5		1.4	2.1
3	67.6	31.3	—	1.1
4	6.6	91.1	—	2.3

第 101 圖示壓縮冷卻法之

大要，惟普通用者多爲吸收法。

吸收法之主要裝置爲一吸收塔，

內填石片、磚、砂礫等，或列置多

數鐵皿，自然氣自塔底入，由塔頂

出，同時吸收油藉唧筒之力，不絕自塔頂下注而自

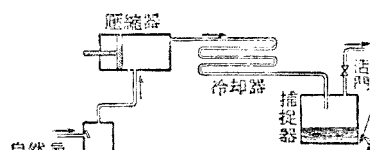
塔底流出。

### 第三節 石油代用品

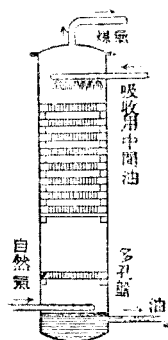
缺乏原油之國，多用其他原料以製人造石油

或合成石油。其法如下。

1 由煤以製石油代用品 粉煤 85%，煤焦



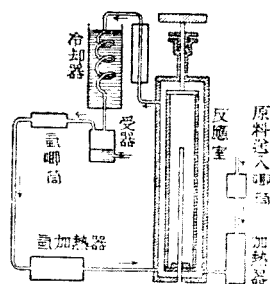
第一〇一圖 自然氣之壓縮冷卻法



第一〇二圖  
低壓吸收裝置

油 10%，另加以氧化鐵 5% 以爲催化劑，混成糊狀，加以壓力，送入反應室中，同時室內壓入 200—260 氣壓之氫，並熱至 460°。由是不絕加氫，則得石油類似品。

此法稱爲煤液化法，爲德人柏傑 (Bergius) 氏所首創，由棟別煤之種類，變更液化之方法，則除重油燃料外，更可得用於狄賽爾機、發動機用之輕質油，並可製汽車用之揮發油。又此法所用原料，可取褐煤木煤 (lignite)，故將來頗有希望，現各國正努力研進，不久或能施之於大工業也。即在日本，此法亦已成功，所得液體燃料，達所用爲原料的煤之 50% 以上。



第一三圖 柏傑氏之煤液化法

2. 由煤焦油以製揮發油 煤於 500—600° 低溫乾餾，則得煤焦油，達原料煤之 8—10%。斯稱爲低溫煤焦油，含多量高級烴，還可用爲重油燃料，若其中所含多量之煤焦油酚，經除去後，用代重油，更爲適宜。

又此低溫煤焦油中壓入氫，約於 200 氣壓下，熱至 460° 左右，同時藉爲活性炭所吸收之鎳鹽、銅鹽、銻鹽等爲催化劑，則不絕加氫，即得揮發油之類似品。此法較之前述煤液化法，便利實多，故德國等現已施之於工業。

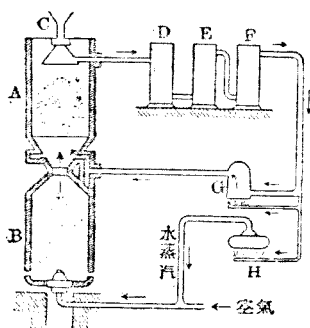
3. 由油頁岩以製石油代用品 油頁岩經乾餾後，即成一種黏土頁岩，其中含有瀝青物質，可以製成火油，蘇格蘭、加拿大、瑞典、美

國等產之。又東三省撫順煤礦之上層，亦產油頁岩，開掘後可利用，以製石油代用品。

其裝置如圖示，上部A為乾餾爐，下部B為煤氣發生爐。於A爐乾餾後之殘渣，落於下部煤氣發生爐中，通以適量之空氣及水蒸汽，與殘渣中之碳相作用，即成發生爐煤氣，煤氣上昇，導入乾餾爐A之下部而燃燒之，使油頁岩熱至 $600^{\circ}$ 左右。乾餾時所生之油頁岩煤氣，與發生爐煤氣相混，通入冷卻器D、採油機E，及氨之吸收器F，以提取頁岩油及氨，同時所餘不凝結之氣體，於過熱器G中熱之，再入乾餾爐A之下部，用為補助燃料。

由此所得之頁岩油，與石油原油相似，更分餾之，可得各種石油代用品。

4. 由油脂及樹膠類以製石油代用品 魚油及其他動植物性油脂、樹膠、松節油、硬樹膠等中，加以2倍之酸性白土而加熱蒸餾之，即得人造石油。又不加鹼性白土，單使油脂於高溫高壓下，例如於9氣壓下， $450-485^{\circ}$ 間蒸餾之，亦得石油類似品。雖油脂、樹膠，原價俱昂，難與天產石油抗爭，然石油騰貴時或一旦有事之秋，石油之輸入杜絕，則濟急之法，唯此為尚。



第一〇四圖

油頁岩之乾餾裝置(撫順式)

A乾餾爐 B煤氣發生爐 C油頁岩入口 D冷卻器 E採油機 F氨吸收器 G過熱器 H水蒸汽發生鍋

#### 第四節 揮發油代用品

前述自汽車、飛機、摩托自行車、汽艇等發達以來，揮發油之需要激增，雖由石油提煉，並由重油分解，且自自然氣製取，其量猶感不足，故思以他物為代用品。近所用之揮發油主要代用品為酒精與苯。

1. 燃料用酒精 酒精之資源甚豐，馬鈴薯、甘藷、高粱、及蔗糖製造時之糖密，皆可用為原料。其發熱量約當汽油之 $\frac{6}{10}$ ，惟其燃燒時所需空氣，僅及汽油之半，故兩者同容積之爆發混合氣體，略得同一之發熱量。又酒精由揮發而損失者少，且少不測之虞，故用代汽油最宜。

惟酒精有二種缺陷，一溫度較低時難於汽化，一與空氣混合而成爆發性氣體時，其混合範圍，遠較汽油為小，故若空氣之比率多，則着火不易，若空氣之比率少，則燃燒不足而生醋酸或醛，致腐蝕機關之各部。為補救第一點則混以醚或汽油，為補救第二點則加以氨及吡啶等以調節之。

世界大戰後，汽油之用於汽車者，多混以酒精，其所加之比率，法國為容量比 10%，德國為重量比 10%。

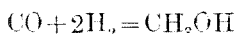
2. 燃料用苯 苯(benzol)於煤乾餾時副產而得，用於染料、溶劑或醫藥等，又可用代揮發油。

苯之發熱量較其同容積之酒精約大 13%，為飛機等高壓機關之優良燃料。然苯之凝固點為 5.4°，若撓量較多，則航行於寒地或高空時，有凝固而生不測之虞。故普通加 20—25% 於揮發油中而用之，

實為最宜。

3. **由乙炔聚合而成之燃料** 填充耐火材料之反應室中，以適量之流速，令乙炔(acetylene)通過，熱至  $650^{\circ}$  左右，則得以芳香族煙為主成分之液體燃料，其生成量約 70—99%。然乙炔之原料(碳化鈣)價昂，故用製燃料，較不經濟。

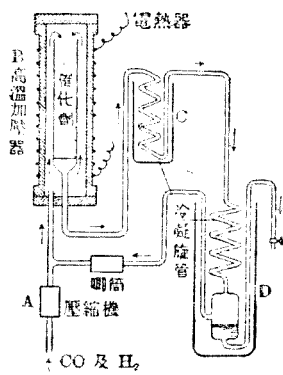
4. **木精(甲醇)** 水煤氣中加  $\frac{1}{2}$  容積之氫，換言之，即一氧化碳 1 容積與氫 2 容積之混合氣體，於 150—200 氣壓下， $400-500^{\circ}$  間，通過銅(或鐵)或氧化鋅之混合催化劑中，則起次式反應而生成甲醇  $\text{CH}_3\text{OH}$ 。



其中含少量之高級醇，合成率大致在 95% 以上。甲醇之產量，本以美國居首，大多自木材乾餾時副產而得，近德國用上法製成以來，發達甚速，可與美國相頡頏。現不獨德國，即美國及其他各國亦多利用氨之合成時所副生之一氧化碳以製之。

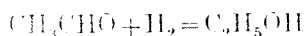
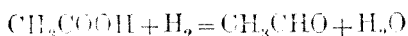
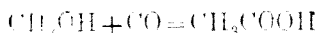
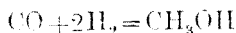
甲醇之發熱量少，且於機關內早期燃燒，又能侵蝕鋁等輕金屬，故不宜用為內燃機關之燃料，是以實際上甲醇用為燃料者少，而用為工業原料或溶劑者多。

5. **雜醇油** 取鐵屑之浸漬於強鹼之氫氧化物或碳酸鹽中者用為催化劑，而於 150—200 氣壓下， $400-500^{\circ}$  間，令水煤氣



第一〇五圖 甲醇之合成裝置

或 CO 與 H<sub>2</sub> 之混合氣體，通過其中，則起複雜之化學反應如次，生成物分爲水層與油層。



.....

形成此油層者爲雜醇油，此雜醇油中，不含烴類，由至 C<sub>9</sub> 爲止之高級醇，與至 C<sub>18</sub> 爲止之脂肪酸，及其他醛、酮、酯等混合而成。

因雜醇油爲醇類之混合物，故無一定成分，且生產費亦高，是以鮮有用爲燃料者。

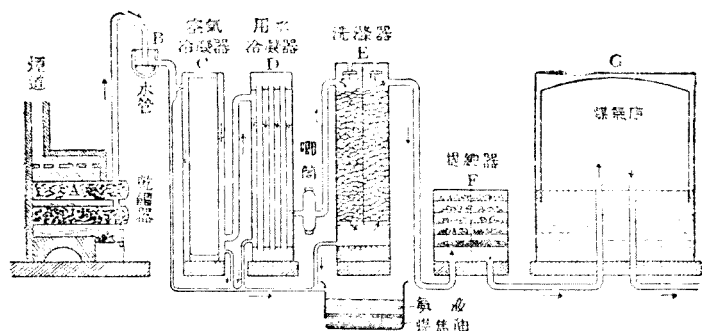
### 第三章 氣體燃料

氣體燃料以極少之過剩空氣，卽能充分燃燒而生高熱。且點火滅火，殊爲自由，又所生火焰，於一定範圍內可以隨意調節。又其廢氣之溫度亦高，可利用其餘熱，預使空氣及煤氣加熱，則燃燒之時，發熱更強。

普通所用之氣體燃料主要者有煤氣、水煤氣、發生爐煤氣、道生煤氣、蒙特煤氣、乙炔與自然氣等。

1. 煤氣 黏土製之直立或傾斜甌 A 中，充以煤，由外部加熱至 1000—1200° 以乾餾之，所生之揮發成分導入水管 B 中。水管甚長，中貯冷水，其主要作用在使來自多數蒸餾甌中之氣體集於一處，兼稍

冷卻而淨化之。氣體於水管中經冷卻後，一部凝為煤焦油，不絕下流，溜集於焦油受器中，其不凝結者，稍經洗滌後，通入空氣冷凝器C之內外管之間隙中，為內外兩面之空氣所冷卻，次更導入水冷凝器D中。

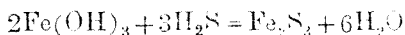


第一〇六圖 製造煤氣之裝置

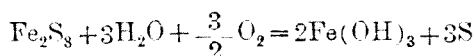
水冷凝器之中央為一直立細管，中流冷水，煤氣經其外部，為之更冷。煤氣經空氣冷凝器與水冷凝器時，一部成為煤焦油及煤氣液，而集於下部煤焦油受器中。

次令煤氣通入洗滌器E，由上部滴以冷水，以除氫等可溶性雜質，後更通入提純器F，以除硫化二氫等。

提純器內部設棚，棚上以氫氧化鐵  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、鋸屑等混合物堆積成層，煤氣通過其中，則起次式反應而除去硫化二氫。



俟氫氧化鐵吸收硫化二氫之作用漸衰，乃取出器外，洒以水而曝之，則由次式反應，復生氫氧化鐵。



由是硫黃分離，其量漸增，約達 50% 時，即為廢氧化鐵，用為硫酸製造之原料。

所得之煤氣貯於煤氣庫中，經整壓機施以一定壓力而配給於各用戶。

煤氣製造時所得之主要產品、副產品與煤氣之成分，因煤之種類及乾溜之狀況而定，其平均值約如次表。

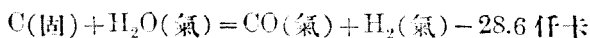
煤氣製造時之產品

主 產 品	煤 氣	15—16%
	焦 煤	66—68
副 產 品	煤焦油	5—5.5
	煤氣液	7—8

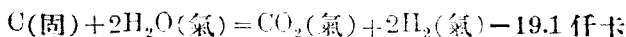
煤氣之成分 (平均)

成 分	比 率
H <sub>2</sub>	40—55 %
CH <sub>4</sub>	25—30
CO	7—10
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 等	2—4
CO <sub>2</sub>	2—5
N <sub>2</sub> 等	7—12

2. 水煤氣 白熱之煤或焦煤上通以水汽，則起次式之吸熱反應，生成 CO 與 H<sub>2</sub>。此混合氣體稱為水煤氣。



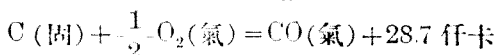
此反應於 1000° 前後最盛，若在此溫度以下，則同時起



之反應，溫度愈降，CO<sub>2</sub> 之量愈增，而煤氣之功能，隨之而減。因此等反應為吸熱反應，故必由外部供給其必需之熱量。

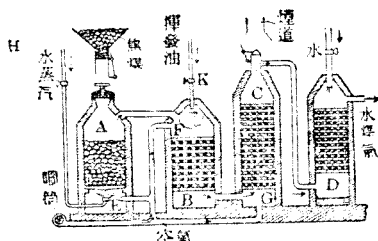


是以水煤氣製造時，先將煤或焦煤堆積爐內，由下部吹入熱空氣，使成白熱狀態，此蓄熱時期稱為吹氣(blow)。



經相當時間，乃斷絕空氣，而於此赤熱煤層中，導以水汽，使生水煤氣。此時稱為通汽(run)。經相當時間，再吹入空氣，使溫度加高，然後通以水汽，如此交替不已。

右圖為增熱水煤氣製造裝置，是今日所通用者。圖中A為發生爐、B為增熱機、C為過熱機、D為洗滌機。



第一〇七圖 製造水煤氣之裝置

初取原料煤或焦煤，由發生爐A之上部裝入，於吹氣期間，使空氣由E部吹入，則煤層燃燒而蓄積多量之熱。此時所生之一氧化碳與氮之混合氣體(即發生爐煤氣)入增熱機B，遇來自F之空氣而燃燒，使其中磚加熱，次復通入過熱機C，於此遇來自G口之空氣而燃燒，最後自煙道外出。至增熱機與過熱機約熱至900°，便可通汽。此時隔斷空氣，而以水蒸汽自H送入發生爐A中，則生水煤氣。所生之水煤氣，通入增熱機B，與由上部K噴入之中間油，同入過熱機C。中間油於過熱機內分解固定，而水煤氣則熱度愈增，入洗滌機D內，經精製後，貯於煤氣庫中。

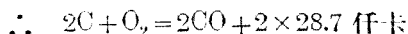
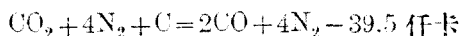
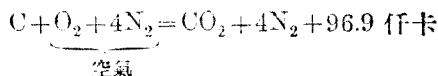
增熱水煤氣之成分因增熱之程度而異，下表示其一例，可與普通水煤氣及煤氣相參照。

增熱水煤氣,普通水煤氣,煤氣之成分

	增熱水煤氣	普通水煤氣	煤 氣
H <sub>2</sub>	35.0	52.0	47.0
CO	32.0	38.0	47.5
CO <sub>2</sub>	4.5	4.5	3.5
CH <sub>4</sub>	13.0	1.0	27.5
高級煙	10.0	-	3.5
N <sub>2</sub>	5.3	4.5	10.5
O <sub>2</sub>	0.2	0.2	0.25
發光度	13.0	—	13.5

增熱水煤氣燃燒之時,發熱甚強,可單獨使用,或混以煤氣,用於冶金、窯業等,或供動力用及燈用。

3. 發生爐煤氣 取煤或焦煤堆積於發生爐中,由下部通以空氣,則下層之煤燃燒,生 CO<sub>2</sub>,此 CO<sub>2</sub> 上昇,觸於上層灼熱之煤,遂還原而成 CO。由此而得之 N<sub>2</sub> 與 CO 之混合氣體稱為發生爐煤氣 (producer gas)。

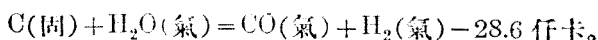
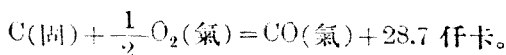


發生爐煤氣之發熱成分為 CO,其中多量混合之氮,全無功能,故其發熱度較煤氣或水煤氣為低。然製造簡便,且乘高熱未冷時,即可

燃燒，故玻璃、磚瓦、陶磁器等之製造工業，或煤氣製造時蒸餾瓶之加熱等用之。

發生爐煤氣之成分，因原料之種類及作業之方法而異，今示其一例如右。

4. 半水煤氣 發生爐煤氣製造時為發熱反應，水煤氣製造時為吸熱反應，已如前述。即，

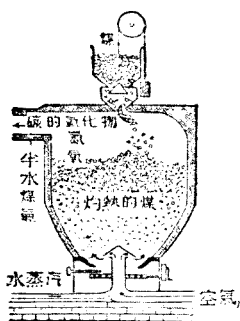


故發生爐煤氣與水煤氣同時製造，可利用前者所生之熱以補後者之不足，由是可連續操作，不致間歇。

法於發生爐煤氣製造時，於吹入之空氣中，添加若干水蒸汽，則所生煤氣，除 CO 與 N<sub>2</sub> 之外，更含 H<sub>2</sub>。斯稱為半水煤氣 (semi-wa

發生爐煤氣之成分  
(僅其一例)

原料	煤	焦炭
CO	22.6%	29.7%
CO <sub>2</sub>	4.4	2.0
H <sub>2</sub>	7.8	1.9
CN <sub>4</sub>	1.5	—
N <sub>2</sub>	63.7	66.4



第一〇八圖 半水煤氣製造裝置

道生煤氣之成分 (平均)

成分	比率
CO	23—32%
H <sub>2</sub>	8—12
CO <sub>2</sub>	1.5—4
N <sub>2</sub>	50—55

ter gas),所謂道生煤氣(Dowson gas)者亦其一種。半水煤氣之發熱量較發生爐煤氣為大,且可連續操作,不如水煤氣之須斷續間歇,故冶金、玻璃、陶磁器之製造及其他工業多用之。

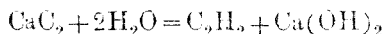
5. 蒙特煤氣 蒙特煤氣(Mond gas)亦為半水煤氣之一種,惟所用原料為劣質煤,且增加水汽之量而於較低之溫度製之,故 CO<sub>2</sub> 之量較多,CO 之量較少。然因所加溫度不高,故副產多量之 NH<sub>3</sub>,是其特點。

蒙特煤氣之成分(一例)

成 分	比 例
CO	11.0%
H <sub>2</sub>	27.5
CH <sub>4</sub>	3.0
CO	16.5
N <sub>2</sub> 等	42.0

作動力用或熱用煤氣,並供多種工業用。

6. 乙炔 注水於碳化鈣,則生乙炔(acetylene)。



碳化鈣中常含少量雜質如碳化矽、矽鐵、硫化鈣、硫化鋁、磷化鈣、及氮化鎂等。此等雜質中,前三者與水作用而安定,而後三者與水作用,則生硫化氫、磷化氫、氨等,而混雜於乙炔中。

純粹之乙炔,比重 0.91,如有充分空氣之供給,則燃燒時放白光,故作燈用,小市街、礦山、鐵道列車、海上等用之,

又乙炔點火時,通以氧,則成氧乙炔焰,發熱甚高,達二千數百度,用作吹管,可以截斷或熔接鐵等。

乙炔於 0°, 21.5 氣壓或 18°, 83 氣壓時液化,然液態乙炔易於爆發分解,故鮮用之。乙炔易溶於丙酮、其溶液絕不爆發,故普通取鋼

筒，內置木炭及矽藻土之混合物或充以石綿，並注以丙酮以浸潤之，而後於 12—15 氣壓下將乙炔壓入使之溶解。斯稱為溶解乙炔，內容多孔性物質 25%，丙酮 40%，乙炔 23%，作汽車、浮標等之燈用。

7. **自然氣** 含高級烴之自然氣藉冷凝法、吸收法等，可以提製汽油，已如前述，惟除去汽油後，所餘氣體中，猶含甲烷或其他低級烴，可作燃料或動力用，又以甲烷為主成分之自然氣，亦多用為燃料或動力。

## 第八篇 油脂工業

自動植物中採取脂肪、油或蠟類而加以精製，或更加工而製成肥皂、甘油、脂肪酸、硬化油、食用油脂、奶油、蠟燭，各種塗料、亞麻仁油布、印刷用油墨等有用物質之化學工業，總稱為油脂工業。

### 第一章 油脂及其種類

1. 油脂 如牛脂等於常溫成固態者稱為脂肪(fat)，如椿油等於常溫成液態者稱為油(oil)，然兩者無顯明之區別，例如椰子油於熱帶多成液體，於溫帶或寒帶多成固體。且脂肪與油，化學成分略同，其主要成分為棕櫚酸(palmitic acid) $C_{16}H_{31}COOH$ ，脂蠟酸(stearic acid) $C_{17}H_{35}COOH$ ，油酸(oleic acid) $C_{17}H_{33}COOH$ ，乾性油酸(linolic acid) $C_{17}H_{31}COOH$ ，linolenic acid  $C_{17}H_{29}COOH$  等高級脂肪酸與甘油之化合物，即其成分為種種甘油酯，惟混合之比之稍異而已。故脂肪與油總稱為油脂。

2. 油脂之種類 油脂因其原料而有植物性與動物性之別。

(一)動物性油脂 動物性油脂又分為陸產動物油脂與海產動物油脂。牛脂、豚脂、馬脂、羊脂、牛腳油、馬腳油、蛹油等屬於前者，鱈油、鯊油、肝油、鯨油、海豚油等屬於後者。

(二)植物性油脂 植物性油脂曝於空氣中時，有漸漸氧化乾燥

者，有不乾燥者，有介於兩者之間者，由此分爲乾性油、不乾性油與半乾性油。

**乾性油**含較油酸更不飽和之乾性油酸與 linolenic acid 之甘油酯，遇空中之氧，易於氧化變性，成透明之樹枝狀而乾固。亞麻仁油、桐油、荏油、麻實油、胡桃油等屬之。

**不乾性油**之主成分爲油酸之甘油酯，故雖曝於空中，亦不乾固。扁桃油、椿油、花生油、橄欖油、蓖麻子油、茶油等屬之。

**半乾性油**之主成分爲不飽和度較低之乾性油酸之甘油酯，其中絕無 linolenic acid 之甘油酯，卽或含之，量亦甚微，故氧化變性，頗爲緩慢。棉子油、胡麻油、大豆油、芥子油、菜種油等屬之。

## 第二章 油脂採取工業

1. **採取法** 含油脂類之原料，植物質如亞麻子、桐子、荏實、大麻子、胡桃實、扁桃核、花生、橄欖、蓖麻子、山茶子、棉子、胡麻子、芥子、油菜子等，動物質如牛、馬、山羊、豚等家畜類之脂肉、骨、內臟，蠶之蛹，鱈鯨等魚類，鱈、鮫等之肝臟、鯨、油豚等之脂肉等，由此等原料，藉適當方法以採取油或脂肪之工業，稱爲**油脂採取工業**。其法因原料而異，但大別之有次述三種。

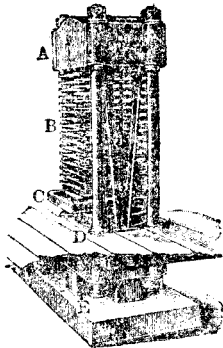
(一)**熔出法** 採取動物性油脂及蠟時多用之，法取鍍鉛之鐵製鍋，或用鐵製圓形釜如右圖，此釜有壁二重，內置截細之原料，或選卽加



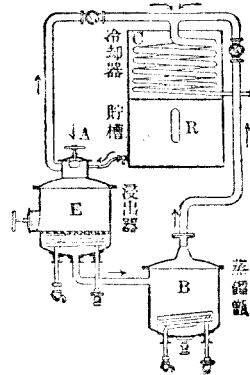
第 〇九圖  
二重壁之鐵製圓形釜

熱，或加水或食鹽水共煮，使油脂類自原料分離。

(二)榨出法 採取植物性油脂如亞麻仁油、荏油、椿油、蓖麻子油、棉油、大豆油等多用之，法取植物性原料，粉碎後置蒸汽鍋中，熱之使軟，然後藉壓榨裝置以榨取油脂。榨出法不能將油脂全部取出，粕中常殘餘5—10%，欲全部取出，必用浸出法。浸出法能使原料中之油脂抽出無遺，其殘留粕中者，不過0.5—1.5%。



第一〇圖 油之榨法  
E內裝已熱之種子，由D下藉水壓力以壓榨，則油即由C溜出



第一一圖 油脂浸出用裝置

(三)浸出法 浸出法之裝置如圖示，浸出器E中置揮發性溶劑如石油精、酒精、醚、苯、二硫化碳、或四氯化碳，而以原料浸於其中，則油脂溶解而被抽出。次取抽出液注入蒸餾甌B，先吹以間接蒸汽，以驅出大部溶劑，次吹以直接蒸汽，使溶劑盡除。由是溶劑化氣而出，入冷卻器C，凝結液化，流入貯藏器R，復可使用。溶劑既去，則



蒸餾甌B中，僅餘油脂。應用此法可得油脂 90—99.5%，採取大豆油、亞麻仁油、荳油、骨油等多用之。

2. 精製法 由熔出法、榨出法或浸出法採得之油脂，除脂肪酸之甘油酯及其他脂肪酸酯外，更含種種雜質，非經精製，不特不能使用，且貯藏較久，易於腐敗，生渾濁而發惡臭。

精製之法不一，普通取大容器，將粗製油脂注入其中，靜置之，歷一定時間，則雜質沉澱。

斯為靜置法。若更加以酸性白土、矽藻土、木炭末等，熱至 80—140°，充分攪拌而靜置之，則雜質更易沉澱。

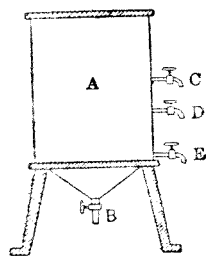
又有用布袋以濾過之者，但不宜於大量作業。若油量較多，可取鍍鉛之鐵槽，槽底漏空，上張濾布，以濾過劑如木棉、麻纖維、羊毛、紙屑、錫屑、木炭等敷積布面，而令油脂滲過。此為濾過法。

或置油脂於離心分離器中急速旋轉之，則油脂滲過濾布，入外套中，而雜質留於布內。此法稱為離心分離法。

此外又有硫酸或氫氧化鈉以處理之者。

雜質既除，乃漂白之。漂白劑或取骨炭、活性炭、酸性白土等吸附脫色劑或取臭氧、過硼酸鈉、重鉻酸鉀或高錳酸鉀與硫酸之混液等氧化劑，或則曝於日光中，令空中氧，藉紫外線之促進作用而使色素氧化，亦可收漂白之效。

3. 精製油之用途 胡麻油、花生油、橄欖油、菜油、荳油、大豆



第一二圖 靜置法  
A內裝油靜置使雜質沈澱；  
C、D、E 為靜置油脂出口；  
B 為濾液之出口

油、牛脂、豚脂等，精製後作**食用油脂**，椿油精製後作為**美髮油**，又豚脂、橄欖油、椿油、扁桃油精製後加以香料，可為**香脂、香油**。

牛脂、海豚油、抹香鯨油、菜油、蓖麻子油等之精製者，用為**減摩油**。又精製之肝油、蓖麻子油等則供藥用。

### 第三章 以油脂為原料之工業

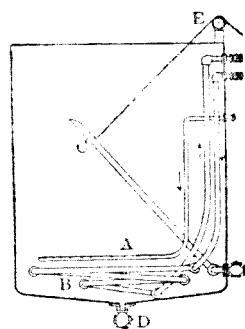
此種工業，取油脂為原料，使之分解或起其他化學變化，以成各種製品，如肥皂、甘油、硬化油、塗料、亞麻仁油布、油煙等。

#### 第一節 肥皂

1. **肥皂之製法** 肥皂種類甚多，所用油脂亦非一致，如牛脂、豚脂、羊脂、骨脂、椰子油、亞麻仁油、棉油、花生油、麻實油、棕櫚油、硬化油等皆可用為原料。

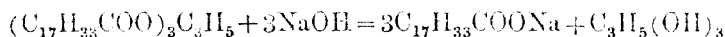
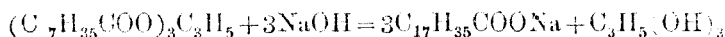
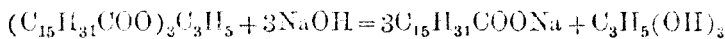
肥皂中用途最廣者，首推化粧品用之**鈉肥皂**，今以此為例，示其製法如次。

鈉肥皂又名**硬肥皂**，取牛脂或硬化油與椰子油混合熔融後，注入鐵製鹼化鍋中，約及鍋之 $\frac{1}{3}$ ，次加以 NaOH 之水溶液，約當油脂之 15—16%。鹼化鍋之下部設有開孔之直接蒸汽旋管 A，與間接蒸汽旋管 B，由此加熱，同時適當攪拌，約經 1 日，則



第一一三圖 蒸熱式鹼化鍋  
A 為直接蒸汽旋管 B 為間接蒸汽旋管 C 為虹吸管吸出口，藉汽條的控制，即可將任意一層肥皂取出

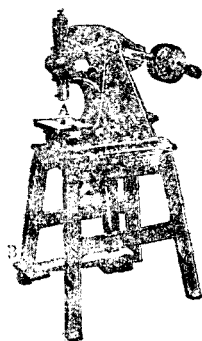
脂肪爲 NaOH 所鹼化後，生成肥皂與甘油  $C_3H_5(OH)_3$ ，所起之化學變化如次：



反應完成後，沸煮久之，同時充分攪拌，並徐徐加以食鹽粒或濃厚之食鹽溶液，則內容物漸不透明，黏度亦減，肥皂片遂分離而出。至是不加熱亦不攪拌，蓋以鍋蓋，靜置一夜，則液分爲兩層，上層爲肥皂，下層爲甘油之食鹽水溶液。斯稱爲鹽析。

次流出下層廢液，供提煉甘油用，所餘上層肥皂，即可使用。惟製上等肥皂時，則俟廢液流出後，復於釜中肥皂內，加以少量之水，沸煮而成膠狀，再加以食鹽以鹽析之，如是者數次。經鹽析後，復加熱攪拌，同時加以稀薄食鹽，則肥皂本成粗粒狀者，今變細緻勻淨，而一部則溶解液中。靜置之，則純良之肥皂浮於上層，含雜質之肥皂沉於下層。由是流出下層，以混製劣等肥皂。此時釜中之純良肥皂，取出後置乾燥機中，經乾燥後，猶含水分約 15%，次置混和機中，加以色素及香料，混和後鑄爲棒狀，截成一定大小，而用鑄形機以範爲一定形狀。

2. 肥皂之種類 以上所述者爲軟肥皂或稱硬肥皂，供化氈用、洗濯用、工業用、藥用等。又以 KOH 代 NaOH，則得脂肪酸之鉀鹽，若用

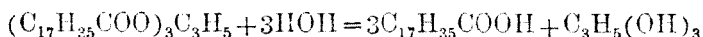


第一一四圖  
足踏式鑄形機

食鹽以鹽析之，所得者亦與鈉肥皂相似，故普通逕取其成水飴狀者而用之。斯稱爲鉀肥皂或稱軟肥皂，供化粧用、藥用、織物用等。此外又有浮肥皂者，亦化粧肥皂之一種，製法亦同，但儘量減少水分，俟入混和機中，稍冷卻後，乃劇烈攪拌之，使含多數氣泡，而後使之驟冷以凝固之。又水肥皂爲透明之肥皂溶液，洗手、洗髮等用之，亦多用爲公衆用肥皂。製法於原料油脂中配以椰子油、棕櫚油等而以氫氧化鉀鹼化之，故於常溫時黏度最小，且液雖濃厚而透明。粉肥皂普通於肥皂中加以碳酸鈉、水玻璃、黏土等，乾燥之使所含水分不過 2—3%，然後碎爲細粉，以篩過之而成，至藥用肥皂則肥皂中加以崩酸、石炭酸、蟻醛溶液而成。

## 第二節 甘油

1. 甘油之製法 油脂爲脂肪酸之甘油酯，故油脂與水作用，起水解作用，則生脂肪酸與甘油。茲以脂蠟酸爲例以示其反應如次。



爲促進此水解作用，須加鎂、石灰、氧化鋅、或用硫酸或蓖麻子之含水解酵素者爲催化劑。其製法不一，通用者爲高壓法。

高壓法如圖示，爲一銅製之直立熱壓器，中置精製之油脂約 80 分，加水約 20 分，另加水解催化劑如石灰、鎂、氧化鋅及鋅末約 1—3%，開排氣管 A，而由 B 管通以蒸汽，同時攪拌之。俟管內空氣盡除而排氣管口僅有蒸汽突出時，乃閉 A 塞，由 B 部徐徐通以蒸汽，並加 6—8 氣壓之壓力，於 160—180° 間熱之。水解時間，依所需製品而

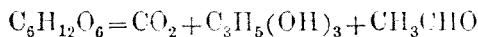
定，普通約 8 小時左右。

預定之水解完成後，乃停加蒸汽而靜置之，則生成物因比重不同而分為二層，脂肪浮於上層，甘油沉於下層。流出甘油，注入真空蒸餾器中以精製之。

又肥皂製造時之廢液中亦含甘油，可由此煉取之。法取廢液，置鍍鉛之鐵器中，加以鹽酸或硫酸，以中和大部之鹼，逐次吹入蒸汽，溫度約達 90°，然後吹以空氣，同時不絕攪拌，並加硫酸鋁之濃溶液。由是鹼分中和，同時有機性雜質沉澱。

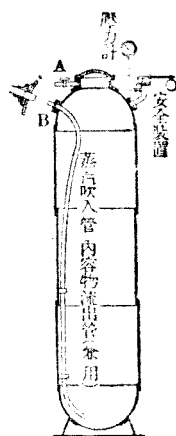
俟雜質澱清後，乃置壓濾機中以濾過之。濾液中加以碳酸鈉使呈微鹼性而後注入真空蒸發鍋中，以去其水分，至液漸濃稠，則食鹽析為晶體，時時除去之。由是得粗製甘油，所含甘油約 80%。若再行真空蒸餾，則得精製甘油。

2. 其他製法 使糖類之水溶液呈中性或鹼性而後加以酵母，則起次式反應而生甘油，其量約當原料之 25%。



此法不經濟，少工業的價值，然世界大戰時德國曾用此法，以製大量甘油，用補不足。

3. 甘油之用途 甘油多量用於醫藥、化粧品、及肥皂配合劑，作為軟化劑、防腐劑或防發酵劑，因其味甘，故作為飲食物之甘味料，因能吸收空中溼氣，故煙草之防乾劑必用之，又因滑膩，故用為精密



第一一五圖  
油脂分解之熱壓器

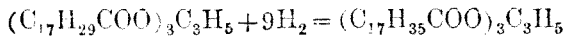
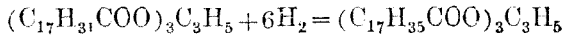
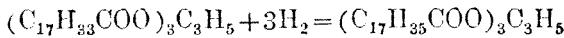
機械之潤滑劑與防銹劑，又甘油不易冰凍，難於揮發，故用為冷凍機、汽車放熱器之冷卻液等。

甘油之化合物中用途最大者為硝化甘油  $C_3H_5(NO_2)_3$ ，用為甘油炸藥及其他火藥原料。

### 第三節 硬化油

1. 硬化油之意義 油脂之有流動性者，其主要成分多為油酸  $C_{17}H_{33}COOH$ ，乾性油酸  $C_{17}H_{31}COOH$ ，linolenic acid  $C_{17}H_{29}COOH$  等不飽和酸之甘油酯。如用適當催化劑使流動性油脂與氫化合，則原來不飽和成分，成為飽和之脂蠟酸之甘油酯等，致失其流動性而固化，遂成為硬化油 (hardened oil)。又如乾性油酸，linolenic acid 等不飽和度較高之脂肪酸甘油酯，不成為全部飽和之脂蠟酸甘油酯，而使成為不飽和度較低之油酸甘油酯，則成半固化之製品。故今日所謂製造硬化油者，除製成全部飽和之硬化油外，並由不飽和度較高之油脂製成不飽和度較低之油脂。

硬化時所起之反應頗為複雜，今以不飽和酸之甘油酯為例簡示之如次。



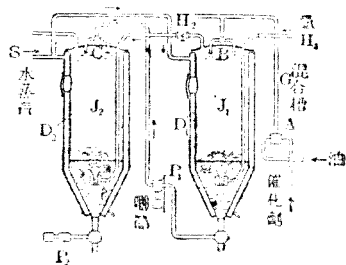
2. 硬化油之原料 主要之原料為油脂、氫與催化劑。油脂取植物性之大豆油、棉油、玉蜀黍油及動物性之蛹油、鯧油、鯪油、鯨油

等。氫用電解水而得者，或用電解食鹽溶液以製氫氧化鈉時副產而得者，又可用含於煤氣中者。

催化劑用鈮、鉑、鎳、銅、鐵、鈷等最為有效，工業上多用鎳或鎳化合物，以其價廉而效能強也。此鎳製造之時，先取矽藻土、輕石、石棉等，溼以硝酸鎳  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  之水溶液而灼熱之，則氧化而成氧化鎳  $\text{NiO}$  此氧化鎳於氫中熱至  $300-350^\circ$ ，則還原而成金屬狀鎳，即可用為催化劑。

3. 硬化油之製法 工業上之硬化油製造裝置甚多，今述一種循環法者如次。

硬化器  $J_1, J_2$  連結如圖示，由 S 通入水蒸汽，使器側加熱，達  $160-200^\circ$ 。A 部為混合槽，催化劑與油脂於此混合後，通入 G 管，由 B 部噴入硬化器  $J_1$ ，同時氫於  $H_1$  受 9—10 氣壓，亦噴出於  $J_1$ 。此時  $J_1$



第一一六圖 硬化油製造裝置

內一部已經硬化之油脂，藉唧筒  $P_1$  之力，灌入第二硬化器  $J_2$  之頂部，經 U 口噴入，而操作如前。至第二硬化器之氫，係第一器所餘，經  $H_2$  而來者。仿此取硬化器數個依法連結，則油脂每經一器，逐次硬化，至最後濾去催化劑，吹以蒸汽而精製之。

4. 硬化油之用途 硬化油之硬度，隨與氫結合之程度而異，自液狀、半脂狀至豚脂狀、木蠟狀不等。植物性及陸產動物性硬化油多無臭，但海產動物性硬化油如魚油鯨油等，多帶硬化油之特臭。

硬化油之主要用途爲作肥皂原料、食用脂肪、人造牛脂、蠟燭原料等。作肥皂原料之硬化油多爲大豆油、鯧油、鯪油、鯨油、蛹油、棉油等之經硬化者，惟普通單用一種者少，多混以椰子油、牛脂等而用之。又食用脂肪及人造牛脂之原料亦多取用硬化油。硬化油中能保持原料油中之維他命A與否，與硬化溫度及催化劑有關，大抵低溫硬化時，維他命A，猶能保持不變，榮養效果頗佳。硬化油之用爲蠟燭原料者，多爲極度硬化之植物油、鯨油、魚油等，其於壓力器起水解作用者，多不經蒸餾，逕即使用。

又硬化油經水解作用後所生之甘油，經蒸餾後，可作爲醫藥及硝化甘油之原料。

#### 第四節 塗料

1. 塗料 塗料爲濃稠或稀薄之流質，塗於器面，經時而成有彈性之皮膜，一以防腐蝕，一以壯觀瞻。其主要者爲塗料假漆、透明假漆、洋乾漆與漆等。

2. 熬沸油 熬沸油(boiled oil)爲假漆之必要原料。製法取亞麻仁油、荳油、桐油等乾性油注入銅鍋或鐵鍋中，以火徐徐熱之，去其浮渣，次加以催燥劑如鉛、錳、鉛等之氧化物或鹽類，於 $130-250^{\circ}$ 間，加熱3—6小時。若是則亞麻仁油、荳油、桐油等之一部，起水解作用，生成脂肪酸，與所加之金屬化合物或鹽類相化合，成爲該金屬之脂肪酸鹽，而溶解於上述之乾性油中。此溶解於亞麻仁油、荳油、桐油等中之脂肪酸鹽具催化作用，能傳氧與其溶劑，使之迅速乾燥。



3. 塗料假漆類 (paints) 塗料假漆為顏料等不溶性物質與熬沸油及其他展色劑混和而成，如油塗料、水塗料、珐瑯塗料等是。

(一)油製塗料假漆 油製塗料假漆(oil paint)最為普通，俗簡稱為塗料，製法於熬沸油中加以鋅華、鉛白或硫酸鋸、滑石末、碳酸鈣等(白色)，或加銀硃、三氧化二鐵(赤色)鉻黃(黃色)普魯士藍(藍色)碳黑 carbon black (黑色)等顏料，混合磨碎而成。

(二)水製塗料假漆 水製塗料假漆所用之展色劑為膠、鉻素、阿剌伯樹膠、肥皂等之水溶液，其塗層雖無光澤，但甚雅致。油製塗料假漆不耐水溼，故用為室內塗料。

(三)珐瑯假漆 珐瑯塗料假漆(enamel paint)所用之展色劑為標準油或油製透明假漆。所謂標準油者，其製法取乾性油或半乾性油，加以催乾劑或不加催乾劑均可，於高溫(較製熬沸油之溫度為高)熱之，使之濃稠而成。其塗層有玻璃光澤，用髹機械器具等。

4. 透明假漆類 (varnishes) 主要者有油製透明假漆與蟲膠透明假漆二種。

(一)油製透明假漆 油製透明假漆(oil varnish)為硬樹膠、琥珀、無油松香等樹脂類，溶於熬沸油後，以揮發油松節油等沖淡之而成，色淡而透明，略有黏性，經一晝夜，即能乾燥，發玻璃光澤，堅韌而有彈性，且經久不變。

(二)蟲膠透明假漆 蟲膠透明假漆(shellac varnish)商名洋乾漆，乃由英領印度等地於某種植物上飼育一種小蟲，能分泌之蟲膠(shellac)，取以溶解於乙醇或甲醇中，另加樹脂以增其黏性而成。因

製法甚簡，乾燥亦速，故稱便利。其塗層色澤淡雅，且有彈性，惜熔點甚低，於 60—70° 即軟化，並不耐水溼，故多用於家具及室內裝飾，工業上用之者亦多。

5. **特殊塗料** 特殊塗料之製法與普通塗料相同，惟所用原料之一部，略有變易，以適應特種用途。主要之特殊塗料為防銹塗料、船底塗料、飛機用塗料、汽車用塗料等。

(一)**防銹塗料** 油製塗料假漆中加以鉛丹、氧化鐵、鋅華、硫酸鋇等顏料及鋅末者，塗於鐵面，可以防銹。但因價昂故多取石墨、油煙、土瀝青、瀝青等炭質混於塗料或水泥中，另加適量之水，和成水泥塗料，以代用之。

(二)**船底塗料** 塗料髹於船舶底部以資保護者有防銹塗料、防污塗料、水線塗料三種。先用防銹塗料，即用含鉛丹、氧化鐵等之塗料，髹於鐵面。次髹以防污塗料，防污塗料為油製塗料假漆中除氧化鉛、鋅華外，更加以有毒成分，如水銀鹽類、銅化合物、砷化合物而成者。又船舶之一部，因載量輕重，或沉於水中或浮於水面者，則塗以水線塗料，兼有防銹防污兩作用。

(三)**飛機用塗料** 飛機用塗料有翼布用塗料與金屬用塗料兩種。翼布用塗料取硝酸纖維素溶於有機溶劑而成者，今日多取不燃性之醋酸纖維素溶於丙酮、醋酸戊酯、酒精、苯等中，為使易於固着，復加以軟化劑如蓖麻油等，此外更加鋅華、鉻黃、鉛粉等混合而成，塗於翼面，既可使之強固，又可以防腐蝕。金屬用塗料用塗於飛機之鋼或輕合金上，由桐油假漆與鉛粉或碳黑練合而成。

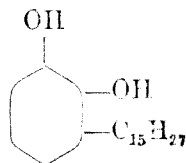
(四)汽車用塗料 汽車用塗料必須經久不易剝脫，且須色澤不變者為宜。故先塗以天然或人造樹脂之油製塗料假漆，次髹以硝酸纖維素塗料即噴漆(lacquer)，則美觀而能耐久。

6. 漆 漆亦塗料之一種。漆樹皮受傷，即流出乳狀液汁，是為生漆。生漆含有水分，且其質不勻，必加精製，法取生漆置木鉢中，充分攪拌之，則變緻密均勻，且黏度亦增，斯為調漆。調漆必須精到，光澤良否，胥視於此。經調漆後，若在夏季，乃曝之於日光中，若在冬季，則徐徐熱之，達  $40-45^{\circ}$ ，同時不絕攪拌，以去其水分，斯為烘漆。烘漆後以布濾之，即得製漆。漆髹於器物後，其乾燥度與烘漆時之溫度有關，若烘漆時溫度在  $40^{\circ}$  以內者，乾燥較速，在  $50^{\circ}$  附近者，乾燥較遲。

製漆又大別為黑漆及透漆二種。

黑漆練成時用砥汁、鐵粉、鐵漿或綠礬，最近用氫氧化鐵、重鉻酸鉀等者亦多。透漆昔多加以山樺之蒸汁，今多加以雌黃等而成。此二種又各分為混油與不混油者。

生漆之主成分為漆素，為褐色之黏稠液，據眞島博士之研究，並非單一之物，由相似者四種集成，其平均分子式為  $(OH)_2C_6H_3C_{15}H_{27}$ 。漆素之含量約 60—70%。



## 第五節 亞麻仁油布

1. 亞麻仁油布之原料 製造亞麻仁油布所用之原料為亞麻仁

油、軟木粉、木屑粉、加烏利硬樹膠、無油松香及顏料。

**亞麻仁油** 爲主要原料，但可以桐油代之，或兩者混用亦可。亞麻仁油與桐油俱屬乾性油，易於乾燥，經熱則黏合更易。

**軟木粉** 取產於阿爾及尼里亞、摩洛哥、西班牙、葡萄牙之櫟樹皮，鋸成豌豆大小，用磨或挽臼，使之碎爲粉狀，以篩過之，取其細粉。軟木粉之經乾燥者與空氣相混，易於爆發，須注意之。

**木屑粉** 可用櫟樹之鋸屑。法與軟木粉同，先置粉碎機中，碎裂後篩取細粉。

**加烏利硬樹膠** 爲埋藏於紐西蘭地中之樹脂化石，雖亦可由合成法製造，但因價昂，用之者少。

**無油松香** 採自松樹之粗松節油，用蒸汽蒸餾之，俟餾出精製松節油後，所餘之殘渣，卽爲無油松香。普通用產於美洲者。

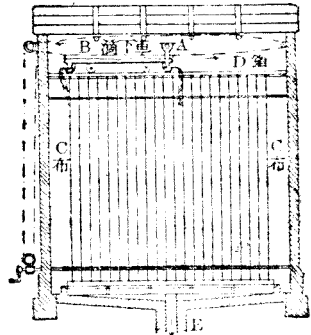
**顏料** 用鉻黃  $PbCrO_4$ ，鉻綠  $Cr_2O_3$ ，鋅鋇白  $ZnS + BaSO_4$ ，氧化鐵  $Fe_2O_3$ ，羣青  $(Al_2Na_2SiOCa)Na_2S_4$ ，松煙等。

2. **亞麻仁油布之製法** 法先取亞麻仁油及桐油，製成膠層，而後加以硬樹膠、無油松香、亞麻仁油膠 (linoleum cement)，最後塗於麻布面，卽成亞麻仁油布。

(一)**亞麻仁膠層之製法** 釜中盛亞麻仁油或桐油，徐徐熱之，約至  $135^\circ$ ，則油中含有之水分發爲氣泡，此時將攪拌器劇烈旋轉，同時逐加 2% 之鉛丹或密佗僧。溫度漸漸上昇，至  $180^\circ$  而止，於此保溫兩小時，然後滅火，計加熱時間，前後共 4 小時。生成之熬沸油，貯於氧化室旁之貯藏箱中，藉唧筒之力，壓入氧化室上部之分配器 A。此

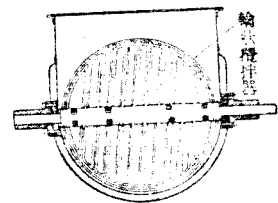
熬沸油自分配器底部下流，入滴油車中，灑於C部布面。

熬沸油滴灑於布面時，其中不飽和酸，即乾性油酸，linoleic acid 等之甘油酯，固多氧化，即飽和酸之甘油酯，亦有8—9%。氧化，更聚合而成黏稠之亞麻仁膠層。此同樣操作，反覆行之，約經4月，則布面之膠層厚達2厘米。取出後，摻以白堊粉，以防其黏着，然後卷成盤香狀而藏之。



第一一七圖 亞麻仁膠層製造室

(二)亞麻仁膠製法 取由上法所得之膠層，切斷粉碎後，混以無油松香，置於鐵製之製膠鍋中，鍋有壁二重，其間通以5—10氣壓之蒸汽而熱之。次加以粉狀硬樹脂，一面攪拌一面加熱，約經一小時，則膠層實因聚合作用而增加其結合力，與無油松香、硬樹脂相混合，即成亞麻仁膠。此膠須貯藏數十日，以俟其成熟，即用以製亞麻仁油布。



第一一八圖 油膠釜

(三)亞麻仁油布製造 軟木粉、木屑粉、粉末顏料等以一定比率混和，加以亞麻仁膠，拌和而粉碎之。次取麻布，卷於用蒸汽加熱之轆轤上，以上述細粉，撒於布面，粉經熱而軟，當轆轤旋轉時，即被壓入麻布織孔中。次更用轆轤軋之，以增其光澤。

又此麻布裏面，亦用裏塗機塗以透明漆或塗料假漆，以防其吸

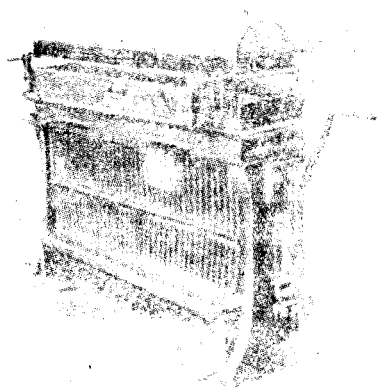
溼。然後入乾燥室內，乾後卷如盤香，運入貯藏室中。

亞麻仁油布多用為室內敷物。

## 第六節 蠟燭

1. 蠟燭之種類 蠟燭有以石蠟為主成分之石蠟蠟燭，有更加脂蠟酸而成之混成蠟燭，又有單用脂蠟酸之脂臘酸蠟燭。燭芯用棉紗絞成之帶，浸於硫酸鈹、磷酸鈹、硼酸等混合水溶液後，經乾燥而成者。燭芯因附着氮鹽，故可調節其燃燒速度，又燃燒時燭芯中之無機物，與硼酸、磷酸等化合，落為灰分，蠟淚可不致下流。

2. 蠟燭之製造 蠟燭製造時所用之鑄型機，由上下動作之多數鑄型與型外冷卻槽，及燈芯卷軸而成。製造之前，預用蒸汽使鑄型加溫，然後注入熔融之原料，由外部以水冷之。俟凝固後，轉動把手，則多數蠟燭，齊被壓出，同時將燈帶引上，繼續澆製。



第一一九圖 蠟燭鑄型機

## 第七節 油煙

1. 油煙 菜油等植物性油若燃燒不完全，則其火焰，觸於冷器表面，即生黑色油煙，法取菜油盛於皿中，點火後，以陶器觸其焰，則

觸面生成油煙，乃搔集之。

近美國用自然氣，使不充分燃燒，而令其火焰，接觸於冷卻面以製油煙。由此而得者稱為氣碳 (gas carbon)，直徑僅  $0.15\mu$ ，遠較油煙為細。

2. 油煙之用途 油煙用以製造墨、墨汁、印刷油墨、汽車胎、碳電極、黑色塗料、複寫紙等。

## 第九篇 釀造工業

### 第一章 釀造用微生物

1. **釀造** 取穀類或果實、根、莖等植物性原料使藉微生物之作用或受微生物分泌之酵素作用而起種種化學變化，以製成飲食物者，謂之釀造。

釀造之方法甚多，其根本操作如次。即取原料經粉碎、截細、煮熟、蒸熟等後，加水以製成微生物之營養物，而後調節其溫度，使保持適於生育之狀態，則藉微生物之作用或藉微生物分泌之酵素作用而起種種化學變化。此種生成物或經漉過等處理後，即可供飲食物。

2. **釀造用微生物** 一般所謂微生物者，其體甚微，非顯微鏡不克辨之。微生物存於動植兩界，惟供釀造用者，皆屬於植物界，可大別為黴類、酵母類、與細菌類。

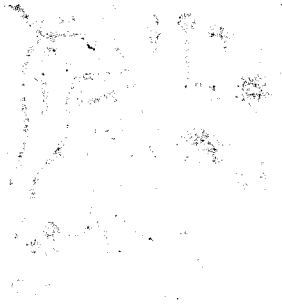
(一)**黴類** 黴類之種類甚多，實際供釀造用者，為麴黴、白黴、蛛絲黴等，多利用其分泌之糖化酵素。

(甲)**麴黴** 麴黴之菌體由有隔膜之白色菌絲而成，菌絲生柄，先端膨大，生成頂囊，頂囊表面有無數狀如酒壺之梗子。梗子之先端分裂後，生黃色或綠色之孢子。於溫度 33° 時，蕃殖最盛，分泌多數酵



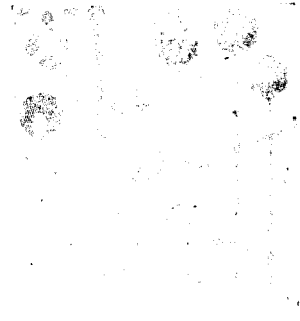
素。

(乙)白黴 白黴之菌體由無隔膜之白色或淡褐色之菌絲而成，又生長氣菌絲。菌絲之前端生孢子囊，中含無數孢子。



第一二〇圖 麴黴

A 孢子 B 菌絲 C、D、E 孢子囊之成長 F、G H 孢子囊



第一二一圖 青黴

A 孢子 B 孢子之發芽 C 菌絲 D 孢子囊 E 孢子囊之成長 F、G 青黴之成窠狀態

(丙)蛛絲黴 蛛絲黴之形態與白黴相同，所異者惟接於培養基之部分，生成附着器，由此生孢子囊。

(二)酵母 酵母為單細胞，成圓形、橢圓形、卵形、長橢圓形不等，大小約 $5-10\mu$ ，隨處生芽蕃殖。若外界條件不適宜，則細胞內生成孢子。酵母之種類亦多，供釀造用者主營酒精發酵作用，如酵母菌屬(saccharomyces)等是。

(三)細菌 細菌(bacteria)因營養分裂作用而蕃殖，故亦稱分裂菌。細菌為一單細胞，成球狀、桿狀、螺旋狀、弓形不一，大小約 $1-5\mu$ ，有鞭毛，能運動，其細胞內之孢子，亦非一種，惟對熱之抵抗俱強。細菌

種類甚多，供釀造用之細菌，多擇其能生酸者，如醋酸菌、乳酸菌等是。

**3. 酵素** 酵素(enzyme)爲一種膠狀有機質，由生活細胞之原形質生成，動植物多有之。酵素具有有機的催化作用，受熱後，易於破壞，且酵素作用必於一定適宜之溫度，並呈一定酸度或鹼度，即必有適當濃度之氫游子存在，方能發揮其作用。例如糖化酵素之最適溫度爲 60°，最適 PH 爲 4.1—4.4。

酵素各具特性，能使某種物質起某種化學變化。例如糖化酵素僅能分解澱粉，解油酵素(lipase)專司分解脂肪等是。

酵素之種類極多，依其作用可分爲水解酵素、凝固酵素、氧化酵素、還原酵素與酒精酵素(zymase)等。

**水解酵素**更分爲醣類分解酵素(carbohydrase)、脂肪分解酵素(esterase)、蛋白質分解酵素(protease)三種。醣類分解酵素爲分解醣類之酵素，如糖化酵素(dilastase)，轉化酵素(invertase)，麥芽酵素(maltase)，乳糖分解酵素(lactase)等是。脂肪分解酵素爲分解脂肪等醣類之酵素，如解油酵素(lipase)等是。蛋白質分解酵素爲分解蛋白質之酵素，如胃液素(pepsin)，胰蛋白質酵素(trypsin)，腸液素(erepsin)，核酸素(nuclease)等是。

**凝固酵素**如使牛酪凝固之積胃膜(rennet)，使血液凝固之凝血素(thrombin)等屬之。

**氧化酵素**如使酒精氧化，成爲乙醛，再成醋酸之酒精氧化酵素(alkoholase)等屬之。

還原酵素於動植物體中誘發還原作用之水解酵素 (hydrolase) 等屬之。

酒精酵素 (zymase) 之作用在使單糖類分解為酒精與碳酸。

## 第二章 清酒之釀造

清酒之釀造起源甚古，惟其方法，與今稍異。清酒之原料為白米、麴與水，其根本之化學變化，不外糖化與發酵兩種，糖化由糖化酵素而起，發酵由清酒酵母菌中之酒精酵素而起，此兩種作用，同時並進，並無偏倚，是為清酒釀造之特點，由此所得之酒，含酒精約 15—20%，色釀郁而味芳醇。然清酒之釀造，全恃人工熟練，且不能如麥酒釀造之機械化以大量生產者，蓋亦以此。

1. 原料 清酒釀造之主要原料為米與釀造用水。

(一) 釀造用水 清酒中水占 80%，故酒味與水質，關係實大。釀造用水，除須潔淨外，且不可過軟，否則釀造之進行不利。因硬水中含有之石灰與苦土等鹽類，能助長糖化並利於發酵故也。近製清酒時，若取軟水，亦常加以石灰、苦土、磷酸等鹽類，使其硬度達 5—7° 而止。

(二) 原料米 原料米取粳米，不特品質須佳，且須特別精白。因米之外皮為糠，糠中含有蛋白質、脂肪與礦物質，若不去淨，則釀造之時，分解而生高級醇、氨基酸等，足以敗壞酒味。故普通所用之米，多取軋去一、二成，甚有取軋去三、四成者。

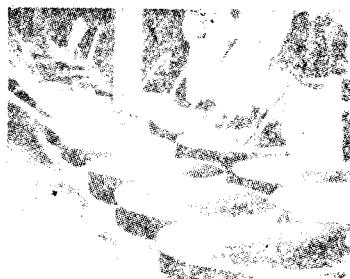
2. 釀造之順序 清酒釀造之操作，分為製麴、製醪、造醪、壓

榨、貯藏五步。

(一)製麴 使蒸米發生麴菌而藉麴菌之糖化酵素，使米之澱粉變為葡萄糖。

製麴之法，先取精米，洗淨後浸於水中，歷1—2晝夜，乃置於甑中蒸之。俟取米粒，用指捻之，至黏滯如膠時，即取出放冷。次搬入麴室，混以含有麴菌之種麴(麴菌之孢子)，則蒸米之上，生麴菌之菌絲，此菌絲漸次蕃殖，生多量之糖化酵素，而使澱粉變為糖類，經2晝夜後，即得純白之麴，發芳香而有甘味。此時溫度上昇，則碳酸氣漸增，故須時時攪拌，使溫度不出30—40°以上。

(二)製酶(酒母) 酶之主要作用，在使清酒酵母能健全發育，製酶之法，取水，麴與蒸米，適量混合後，置數箇矮桶中，以櫪調之，至成糜狀而止。次於此糜液中，插以暖氣槽，熱至33°左右，若是，則因麴之糖化作用，發生甘味，同時來自空氣或水之乳酸菌，混入其中後，蕃殖甚盛，生成乳酸，其酸度約增至1%左近。此乳酸為酶所不可缺者，因乳酸能抑制有害菌類之發生(酵母菌能耐酸)，而其自身則因酵母生成之酒精與本身酸量之增加，終至死滅，故不致為害。



第一二二圖 製酶

此作用進行時，清酒酵母，繁殖愈甚，漸漸生成酒精，約經2週而成酶。

近來所用之醪爲求釀造之可靠，多加以乳酸或鹽酸，又爲省調醪之勞，故選於高溫熱之。

(三)醪之製造 醪之製造，爲清酒釀造之重要部分，法取少量之醪，逐次加以其餘三原料，即蒸米、麴與水，使麴之糖化作用與酵母之發酵作用同時並進。

醪中加其餘三原料時，分爲三段行之。第一日爲初添，第二日暫停，僅時時以權調之，第三日仲添，第四日終添。

原料配合之比率，以米 10 石爲標準，則於用米 7 斗製成之醪中，加蒸米 7 石 2 斗，麴 2 石 1 斗，水 10—12 石。俟全部混和後，適當攪拌之，以調節糖化及發酵兩作用。

終添後 2—3 日間，糖化作用甚盛，自此發酵作用漸進，發生小泡。及至終添後 5—6 日，溫度約在  $20^{\circ}$  左右，此時發泡漸多，外狀如岩石(岩泡)。此後發酵愈盛，溫度約昇至  $22^{\circ}$ ，而泡沫高達 3 尺以上(高泡)。高泡連續 1—2 日後，忽然消退，最後縮成淺波狀，如覆皺紗者(皺紗蓋)。此時溫度在  $20^{\circ}$  附近，已達發酵之末期。俟後溫度漸減，約至  $17-20^{\circ}$ 。前後約經 20 日，醪即成熟，具清酒之風味。



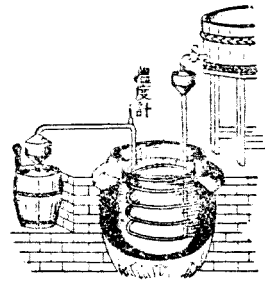
第一二三圖 釀酒者

下半爲發醇中醪面泡珠之擴大圖

(四)壓搾 上述所得之醪，置滄澀之布袋中，以壓搾機搾之，液與粕分離。搾得之液，常帶渾濁，須注於桶中，於冷處靜置 5—6 日。

而後殘渣沉澱，宜每日除去之。如是7—8次，則得近透明之生酒。

(五)貯藏 去滓後之生酒，普通經3,4月後以火煉之。法於55—60°間加熱5—15分鐘，以殺菌而防腐。煉後之酒，密置容器中，貯於冷處。



第一二四圖 火煉裝置

3. 清酒之成分 清酒之主成分為酒精，此外含蛋白質(蛋白醣類(albumose)，消化蛋白質(peptone)，與多量陳乾酪酸(tyrosine)，2-氨基-[3]-吲哚基丙酸[1](tryptophane)，氨基丙酸(alanine)，2-氨基-[4]-甲基戊酸(leusine)，吡咯啉甲酸-[2](proline)，2,6-二氨基己酸(lysine)，膀胱蛋白質(systine)，鱒氨酸(histidine)等)，有機酸(琥珀酸(succinic acid)、丁烯二酸(fumaric acid)、乳酸(lactic acid)、醋酸等)，及糖分(葡萄糖、麥芽糖、糊精)。清酒因含酒精，故其味辛，因含糖分，故其味甘，又因含琥珀酸，故其味芳醇，因含有機酸，故略帶酸味。

清酒之成分雖無一定，惟大體不過次述範圍。

清酒之成分

	酒精	汁①	總酸	糖分	比重
最大	18.500	6.868	0.1539	6.3200	1.010
最小	13.700	2.697	0.1020	1.200	0.991
平均	16.060	5.094	0.1321	3.5200	1.001

①汁為熱酒至130°，去其蒸餾分而殘餘者。故所謂汁者，即不揮發性酸與糖分等之混合物。

4. 合成酒 近關於清酒之化學成分，研究日精，且其成分之製法愈新，價亦愈廉，故有用合成法以製清酒者。其法不一，以鈴木梅太郎博士所發明之理研酒最爲有名。

理研酒之製法，取琥珀酸、丁烯二酸、乳酸、醋酸等有機酸，氨基丙酸，2-氨基-[4]-甲基戊酸、麩氨酸 (glutamic acid)、陳乾酪酸等氨基酸、與麥芽糖、葡萄糖等糖類及無機鹽類香料等，溶於水中，加以適量之酒精，加熱貯藏，俟其成熟，約經1—2月而成酒。此酒不易腐敗，飲後精神易復，又因無雜醇油 (fusel oil)，且不加水楊酸 (salicylic acid) 爲防腐劑，故比之釀造者，不但價廉，且合衛生。

### 第三章 麥酒之釀造

麥酒之製法，取大麥使之發芽，採此麥芽，藉麥芽中糖化酵素之作用使麥芽中之澱粉糖化，於此糖液中加以香蛇麻，使生香味與苦味，次加麥酒酵母，經發酵而成。

1. 原料 麥酒釀造之原料爲水、大麥、香蛇麻三種。

(一)釀造用水 麥酒釀造，需水甚多，此水不特須潔淨，且不可過軟。然浸漬大麥用者，則雖硬度略低亦無妨。

(二)大麥 釀造麥酒用之大麥，以金瓜種等爲佳。先取大麥粒，截斷之，其截面成粉狀者，適於釀造麥酒，其截面成玻璃狀，含蛋白質多，易使製品渾濁，不宜使用。

(三)香蛇麻 香蛇麻 (hop) 爲一種蔓性植物，採其雌花，乾後用爲麥酒釀造之原料。香蛇麻花瓣內部有香蛇麻腺 (lupulin)，故其味

苦。

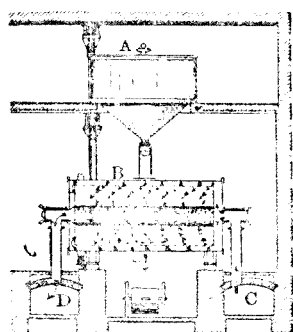
香蛇麻之作用，在使麥酒生苦味而發香氣，同時使麥芽中之蛋白質凝固，而酒液易於澄清，此外更能使麥酒久藏不壞，故為必需之原料。



第一二五圖 香蛇麻

2. 釀造之順序 麥酒之釀造英國式為上面發酵法，德國式為下面發酵法，日本則專仿德式。其操作大別為四種：即麥芽製造，麥芽汁製造(糖化)，發酵作業，與製品作業。

(一)麥芽製造 使大麥發芽，生成多量之化糖素。其法先取精選之大麥，置於浸漬槽中，約2—3日後，則麥芽吸收其必要之水分。此時倒去槽中之水，置發芽器中，器為橫臥圓筒，以一定之速度旋轉，以吹入適溫之潮溼空氣，約經8日，即發綠芽。次取出後，移入乾燥室中，由下方通以熱空氣。乾燥時之溫度，最初在45°以下，繼昇至100°左右。俟完全去溼後，乃置脫根機中，截去其根，而取其芽。



第一二六圖 發芽器

已吸收水分之大多，由A裝入發芽器B內，並由D送入溫度適宜之空氣。

麥酒之色，或濃或淡，與乾燥溫度之緩急有關。經乾燥後，可使風味變佳，然麥芽中糖化酵素之力，則因此減至80%。

(二)麥芽汁製造(糖化) 乾燥之麥芽，藉粉碎機粉碎後，麥芽1容積中，加水2.2容積，混置糖化槽中，熱至65—70°以糖化之。此



時作用之酵素為糖化酵素與蛋白質分解酵素，前者分解澱粉，使 7 成爲麥芽糖 3 成爲糊精，後者分解蛋白質使成蛋白醃類與消化蛋白質等。俟糖化已成，乃濾過之，使麥芽粕分離，則成稀薄水飴狀。其中加香蛇麻 0.3% 而沸煮之，即生麥酒之香氣與苦味。沸煮過後，濾去香蛇麻，用冷卻裝置，使其溫度降至 5°。由是而得者爲香蛇麻麥芽汁，中含糖分約 10%。次行發酵操作。

(三)發酵操作 發酵有主發酵，後發酵兩種，皆於冷室中之行。取冷至 5° 之麥芽汁，加以純粹培養之麥酒酵母，而移入發酵槽中。由是酵母繁殖漸盛，遂起發酵作用，而麥芽中之糖分化爲酒精，發泡甚高。至 3—4 日，達最盛時期，經 8—10 日，則糖之大部，成爲酒精。斯爲主發酵。



第一二七圖 麥酒酵母菌

次分離酵母，置之於倉庫內之貯藏槽中，此倉庫之溫度，約保持 0° 左右，斯爲後發酵。後發酵即熟成期，此時其內部所生之碳酸氣，多爲麥酒本身所吸收。約經 3 個月後，濾過之，即得生麥酒。生麥酒易於腐敗，須密置瓶中，浸於溫水，約熱至 60°，經 1—2 小時，以殺其含有之細菌，而後販運入市。

3. 麥酒之成分 茲就日本麥酒之成分，示其二例如下。

麥酒之成分 (一)

比重	1.0175	酒精	4.460	氮 質	0.500
碳酸	0.327	汁	5.850	麥 芽 糖	1.486

糊精	3.143	總酸	0.299	—
----	-------	----	-------	---

麥酒之成分(二)

比重	1.1700	酒精	4.405	氮質	0.787
碳酸	0.406	汁	5.572	麥芽糖	1.642
糊精	2.508	總酸	0.224	—	

## 第四章 葡萄酒之釀造

葡萄酒始於有史以前，史傳自印度傳埃及，經希臘而傳入羅馬，凱撒遠征時，遂傳入法國。創世紀中已言及植葡萄而製酒，其起源之古，由此可知，惟究始於何代，則難有確說，我國唐代，征高昌時，獲馬乳葡萄，並得其法。

1. 原料 葡萄酒之原料，白葡萄酒取淡色種，赤葡萄酒取黑色種。葡萄成熟後，達收穫時期，則光亮透明，柔軟圓熟，味甚甘旨。乃於晴晨，俟朝露初乾，即採摘之。

2. 釀造之順序 葡萄酒釀造之操作，可分為葡萄汁之調製，葡萄汁之發酵與醱渣三種。

(一)葡萄汁之調製 取葡萄之果實，去其花梗，以輓轆破碎機破裂之，復用壓榨機以搾取其汁。

良好之葡萄汁約含 20% 之糖分(葡萄糖與果糖約各半)，5% 之非糖分，75% 之水與 0.4—0.6% 之酒石酸與蘋果酸。

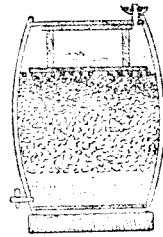
(二)葡萄汁之發酵 葡萄之果皮，附着有使葡萄汁發酵之酵母，

此酵母混於果汁中，而漸起發酵作用。因葡萄汁呈酸性，故雖任其自然發酵，亦能抑制有害細菌之繁殖，而能得良好結果，然近日釀製葡萄酒時，有另加純粹培養之葡萄酒酵母，以期格外安全者。

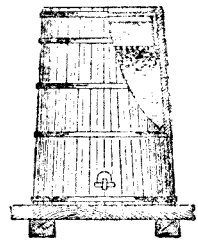


第一二八圖  
葡萄酒酵母菌

紅葡萄酒為果汁與果皮共同釀造而成。因果汁發酵時，生成酒精，果皮中之色素，即溶於其中，遂呈紫色。發酵槽有開放式與密閉式兩種。發酵溫度以  $15^{\circ}$  左右為宜。果汁自入發酵槽後，約經 1—2 週，主發酵即完成。主發酵完成後，使液與粕分離，此液經二氧化硫殺菌後，密貯桶



第一二九圖  
密閉式發酵槽



第一三〇圖  
開放式發酵槽

中而藏之，溫度約保持  $10^{\circ}$  內外，斯為後發酵。經後發酵後，葡萄酒即成熟。後發酵時，於最初 5—6 月，酒量漸減，須另以葡萄酒充之，使盈滿器中，了無餘隙，否則於空隙處生黴，則葡萄酒有敗壞之虞。

白葡萄酒之製法，取淡色葡萄，經破碎後，隨即壓搾，取其果汁，立置桶中，加蓋而任其發酵。約經 1 月，則主發酵終，此時另以葡萄酒，充補桶中。此後 2—3 月，酒量漸減，須時時充滿之。

(三) 釀渣 葡萄酒貯藏時，生酒石酸鉀或其他沉澱，故須時時換置容器，以去其渣。

葡萄酒經貯藏後，酒味漸醇熟，經2—3年，則芳醴濃郁，頗為可口。

3 葡萄酒之成分 葡萄酒含酒精、糖分、有機酸、碳酸、鞣質、甘油、無機質等。有機酸為酒石酸、蘋果酸、琥珀酸、醋酸等，其中有轉成酒精與酯類者。日本甲州產之葡萄酒之成分如右表。

葡萄酒之成分

	紅	白
比 重	0.9982	0.9983
酒 精	8.20	6.13
汁	2.04	1.83
糖 分	0.23	0.12
甘 油	0.42	0.59
酒石酸	0.72	1.50
灰 分	0.30	0.22

(附記)香檳 香檳(成泡葡萄酒)為葡萄酒於糖分發酵之際，吸收所生之碳酸氣而成。

香檳製造時，先釀成白葡萄酒，加以白砂糖及酵母，蓋緊壘塞，而放置之，則砂糖發酵而成酒精，故酒精之量加多，同時碳酸氣溶於其中。

發酵時，室內溫度須保持 $15^{\circ}$ 左右，發酵後，將壘倒轉，置於貯藏室中，室溫約保持 $8-10^{\circ}$ ，則酵母下沉於壘口，此時拔開壘塞，藉壘內之壓力，以除去酵母，酵母既除，乃加以液汁<sup>①</sup>，隨即加蓋壘塞，以繩緊緊之。

## 第五章 果實酒之釀造

除葡萄以外，以其他果實釀造而成之含酒精飲料，總稱為果實

①液汁為葡萄酒或採自葡萄酒粕之蒸餾酒，加以種種草根、木皮、果汁等以加其香味而成。

酒。普通之果實酒爲蘋果酒、香檳蘇打等，亦有取梨、櫻桃、杏、梅、桃、桑椹、洋番薯等製酒者。

1. **蘋果酒之製法** 取完全成熟之蘋果，用水滌淨，使之破碎後，隨即用機械壓榨之，取其果汁，立置於發酵桶中。此時藉附着於蘋果之酵母作用，開始發酵，發碳酸氣甚盛，可聞泡之破音。此種狀態，若於1—2日內發生時，爲發酵順調之明證，凡10—14日，主發酵即完成。主發酵完成後，澆去沉澱，取其澄清之液，斯爲去渣。去渣後之液，注入桶中，則再起發酵，約數日而止，此爲後發酵。由是經3—5月，再第二次去渣。此時已略成熟，即成蘋果酒，其色豔麗而味芳香。

2. **香檳蘇打之製法** 此亦爲優良之含酒精清涼飲料，法國所製之法與日本迥異。釀造之時，取蘋果酒，加以白蘭地及砂糖，或加以適量之蜂蜜，拌和後放置冷處，使之發酵，約經1月，加以橙花水而去渣。

3. **其他果實酒** 其他果實酒之製法亦略同，先取果實，用石臼或輓輻以破碎之，然後壓榨而取其液汁，此液汁中，加以2—5%之砂糖，於23—30°間，放置5—7日，則藉混於果實中之酵素而起發酵作用，此所加之砂糖，既可助發酵之進行，且爲果酸所轉化，亦發酵而生成酒精，可以增進果汁之風味，同時能使果汁中之蛋白質等凝固而易得澄清液汁。

爲防止果汁之繼續發酵，可於80°左右加熱達半小時以上以殺菌，然後密置容器中而保存之。

## 第六章 酒精之製造

酒精爲糖蜜等含糖物質經發酵而製成，又穀類芋類等澱粉質，經糖化、發酵後亦成爲酒精。

日本取臺灣之糖蜜爲原料，年製酒精達 15 萬石以上，以供各種用途。此外更取甘藷、馬鈴薯、玉蜀黍、高粱、小麥、澱粉等爲原料，以製燒酎用、混成酒用、及工業用等之酒精。

1. 原料 酒精之原料，大體分爲四種。

(一)澱粉質 米、麥、玉蜀黍、高粱等穀類，馬鈴薯、甘藷等塊根類，及其他如櫟實、橡實等，俱含澱粉，皆可用爲酒精之原料。

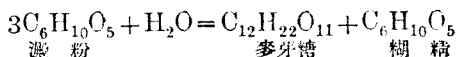
(二)含糖物質 甜菜、廢糖蜜、亞硫酸粕廢液、櫻桃之果實等含糖物質皆可用以製造酒精。其中用廢糖蜜者最多。

(三)纖維質 草、木材等纖維素，藉硫酸鹽酸等而起水解作用，則得糖類，此糖類經發酵後，亦可製成酒精，然此法尙未施之於工業。

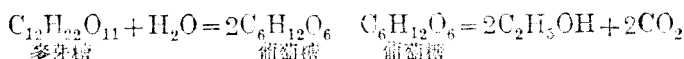
(四)酒精含有物 甜酒、葡萄酒及其他酒精飲料之廢物、酒粕等，俱含酒精，蒸餾之卽得。

2. 由澱粉質以製酒精 由澱粉以製酒精時，先使澱粉糖化，繼發發酵作用而成。

(一)澱粉之糖化 取澱粉質原料，置於釜中，吹入 2—3 氣壓之蒸汽而使之糊化，然後移入糖化槽中，俟冷至 60° 時，加以麴或綠麥芽，於 55—60° 間攪拌之，則澱粉受麴或綠麥芽中糖化酵素之作用，起水解作用，生成 80% 之麥芽糖與 20% 之糊精。



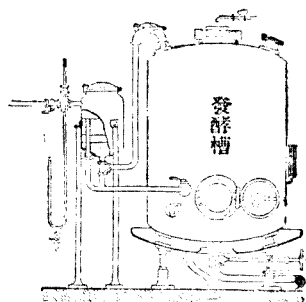
(二)發酵 糖化完成後，冷至 15—20°，加以酒精酵母，於 25° 內外，使之發酵，則經 2—3 日後，發酵完成，遂成酒精。此時所起之變化如次，先由酵母中麥芽酵素之作用，而麥芽糖變為葡萄糖，次由酵母中酒精酵素之作用而葡萄糖變為酒精與碳酸氣。



所用之酒精酵母，必須擇純粹而發酵力強者，故應於酸性糖液中馴養之，以滅殺有害菌之發育，而得效力強大之酒精酵母。

(三)發酵液之蒸餾 發酵液普通含酒精 10—13%，此外含水、雜醇油、醛、醃、甘油、醋酸、琥珀酸、脂肪酸、無機鹽類、與酵母等。欲除去雜質，抽取純粹酒精，可用蒸餾法。

蒸餾酒精時，多用威廉(Guillaume)式蒸餾器，此器頗為精巧，其裝置甚為複雜，要點為由下部使發酵液加熱，則沸騰之蒸汽漸次上昇，而沸點較低者先行溜出，沸點較高者仍留於內。用此裝置，則蒸餾 1 次，可得 94—95% 之酒精，較普通蒸餾數十次者，效力相同。



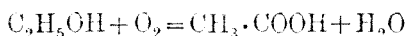
第一三一圖 酒精發餾槽

3. 由糖蜜以製酒精 糖蜜中約含糖 50%。用水沖淡之，使含 12—18%。因糖蜜呈鹼性，須以硫酸中和，或使呈微酸性，次加以硫

酸鈉、米糖等以爲酒精酵母之營養分，而後注入發酵槽中，約及槽之  $\frac{1}{2}$  至  $\frac{1}{3}$ ，此時加以酵母，使之發酵，後更補加糖蜜液 1—2 次，以盈滿槽中爲度。由是溫度保持 28—30°，經 3—4 日，而發酵完成。次仿前法蒸餾之，即得酒精。

## 第七章 食醋之製造

食醋又稱爲酢，爲含醋酸 3—5% 之酸性調味料，製法使酒精含有液，適於醋酸菌之繁殖，藉其氧化作用，而酒精變成醋酸，即成爲食醋。



醋以米爲原料者爲米醋，以酸敗之酒爲原料者爲酒醋，以酒粕爲原料者爲粕醋。

1. 粕醋之製法 粕醋用清酒粕、種醋及水三者製成。先擇酒粕之味香而富於酒精者，盛於圓桶中，上載石塊，加以強壓，貯藏一、二年。若是，則酒粕中之澱粉、纖維質，經種種酵素作用，變爲糖分與酒精，而適於製醋。

上述成熟之酒粕，加水混成粥狀，每日朝晚，充分攪拌，約經數日，則起酒精發酵與醋酸發酵。斯稱爲麩。置麩於布袋中，搾取其液汁。此爲澄汁。澄汁經熱至 60°，即成沸汁。

次取種醋⑥ 5 成，澄汁 2.5 成，沸汁 2.5 成，混和後溫度保持 40°，

⑥ 所謂種醋者，乃現在或以前用以發酵之醋膠。



則醋酸菌繁殖，而發酵漸盛，約30日後，表面生肉白色之皮膜。取去皮膜，換置容器，貯藏3—6個月後，濾過之而得醋。

2. **米醋之製法** 米醋取下等之糙米或屑米，蒸軟後加以適量之米麴及水，並和以種醋，約保持 $30^{\circ}$ 間，則澱粉之糖化，與酒精發酵及醋酸發酵，相繼而起，漸成醋酸。歷2—3月，發酵完成，乃取其上部之澄清液，貯於桶內，隔一定時期，使之成熟，而後濾過之即得。

3. **酒醋之製法** 酒醋以酸敗酒、酸敗醪為原料而製成。法取此等原料，以水沖淡之，使含酒精至5—8%，而後加以種醋，保持適溫，俟發酵後，貯於桶中，濾清後熟成而得。

## 第八章 醬油之釀造

醬油為炒熬之小麥與蒸煮之大豆混和後播以麴菌，俟成麴後，加以食鹽水，使之發酵，一年後經壓榨與殺菌而成，為吾人常用之調味料。

1. **原料** 醬油釀造之原料為小麥、大豆、食鹽與水四種。

(一)**小麥** 小麥能使醬油生色澤與香氣。小麥中含醣類66—80%，蛋白質8—15%，水分13%，此外含少量之脂肪、纖維與灰分等。

(二)**大豆** 大豆使醬油之味旨美。大豆之種類甚多，用以釀造醬油者多為黃大豆，亦有用赤莢與裸大豆者。大豆中含蛋白質約有40%，醣類19—25%，油脂類15—20%，水分12%，纖維5%，灰分4%。

(三)食鹽 食鹽使醬油有鹹味，且能使釀造安全，不致敗壞。用為醬油原料之食鹽，純粹者反不利於釀造，故專用三等鹽，即含氯化鈉約80—85%者。食鹽中含少量苦汁時，可助醪之發酵，而得優良製品。

(四)水 水可取普通飲料用者，又軟水或硬水均宜。

2. 釀造之順序 醬油釀造之操作可分為製麴、和鹽、發酵及壓搾和殺菌四步。

(一)製麴 大豆置釜中煮熟或浸水後蒸熟，其中以炒熬碎裂之小麥，等量混入，而後播以種麴，拌和後連入麴室，溫度約保持30°，使麴菌發育繁殖，普通經3晝夜，至第4日而成。

(二)和鹽 取波美表20°之食鹽水，盛於桶中，逐漸投入製成之麴，吹以壓搾空氣而攪拌之。攪拌之目的，於和鹽之後，在使鹽水浸潤麴中，於開始發酵時，在驅逐蓄積之碳酸氣而給以新鮮空氣，同時使各部之溫度均等而利於酵母之繁殖。

(三)發酵 和鹽後逐漸變成泥狀，同時大豆與小麥漸次溶解。和鹽之後，約經1月，糖分漸多，乳酸菌與酵母，逐漸蕃殖滋長，而發酵亦盛，此時生碳酸氣之小氣泡而現於表面。俟後發酵愈盛，碳酸氣發小音而出。因麴中含鹽甚多，故氣溫低時，難於發酵，是以不論和鹽時期若何，發酵之時期多自4月始至10月終。

上述之主發酵完成後，即入熟成期。此時生氨基酸，有機酸，與酯類，並現色澤而發香氣，同時味亦醇熟。熟成期大體在10月左右。

(四)壓搾與火煉 熟成後置布袋中以壓搾之。搾取之液，經靜

置後，則醬油上浮，而固體下沉，次除此沉澱，於60—80°間熱之。火煉之目的在殺滅菌類，並使蛋白質凝固，同時增加醬油之風味。

3. 醬油之成分 醬油之主成分為食鹽、醣類、有機酸、氨基酸、蛋白質等。其中主要醣類，為糊精與葡萄糖，並含少量之戊糖(pentose), pentosan。其中主要之有機酸為蟻酸、醋酸、乳酸、琥珀酸等。又其中之氮質成分為多縮氨基酸(polypeptide)，陳乾酪酸，膀胱蛋白質，氨基丙酸，2-氨基-[4]-甲基戊酸，吡咯啉甲酸[2]，甲冬酸(aspartic acid)，2-氨基-[5]-胍基戊酸(arginine)，鱈氨基酸，麩氨基酸等。

醬油之成分

總	酸	2.193	含 氮 物	1.294
汁	分	37.908	蛋 白 質 氮	0.091
揮	酸	0.133	非 蛋 白 質 氮	1.203
不	酸	1.958	氨 基 酸 氮	0.728
乳	酸	0.969	氮 態 氮	0.131
琥	酸	0.072	糖 分	4.416
灰	分	19.287	糊 精	0.095
食	鹽	17.860	揮 發 性 酯	0.036
粗	脂 肪	0.880	不 揮 發 性 酯	1.668

4. 醬油之味 醬油有甘味、澀味、酸味及旨味。其旨味由各種氨基酸與有機酸結合而起。又醬油之色素與香氣乃戊糖與氨基酸結合變化而生。

## 第十篇 纖維及纖維素工業

### 第一章 纖維之種類及組織

1. 纖維之種類及組織 纖維有天然纖維及人造纖維兩種。天然纖維又有植物性纖維及動物性纖維之別。主要之植物纖維為棉、麻、亞麻等，主要之動物纖維為蠶絲及羊毛等。又主要之人造纖維為人造絲與紡績用人造短纖維。

纖維	天然纖維	植物性纖維……棉、麻、亞麻。
		動物性纖維……絲、羊毛。
	人造纖維……人造絲、紡績用人造短纖維。	

植物性纖維由纖維素而成，動物性纖維由蛋白質而成。構成蠶絲之蛋白質為絲質(fibroin)，構成羊毛之蛋白質為角質(geratin)，人造纖維由纖維素加工而成。纖維素與蛋白質俱為分子量極大之化合物，常成為膠狀，植物性纖維即為纖維素之膠質凝固體，蠶絲及羊毛各為絲質及角質之膠質凝固體。故一切纖維皆可謂膠質凝固體。

2. 植物性纖維 天產之植物中含纖維素最多者為棉花，其中約含 87—91%。由棉花分離純纖維素時，取原料棉密置釜中，加以 0.5—1% 之氫氧化鈉溶液而沸煮之，更用次氯酸鹽以漂白之而成。斯為標準纖維素，其分子式為  $(C_6H_{10}O_6)_n$ 。n 之值不定，有推論為 4

者。據斯達亭格(Staudinger)氏謂,苧麻之純纖維  $n=1360$ 。纖維素之化學抵抗力大,對鹼類尤強,於相當濃厚之鹼液中稍熱之,亦不甚變化。又纖維素對稀薄之硫酸及鹽酸之抵抗力亦強。對於酸性亞硫酸鹽溶液尤然,雖在其相當濃厚之溶液中,於  $100^{\circ}$  以上加熱甚久,亦不變質。後述紙漿製造時,即用亞硫酸法,將木材置酸性亞硫酸鹽溶液中而沸煮之,使木材之其他成分,分解而溶於其中,獨纖維素殘留,不起任何變化。

一般植物體中,除上述纖維素外,更含木質及非纖維素之配克丁(pectin)、半纖維素、及少量之灰分等。

木質與纖維素互相結合而為構成植物之主要成分。其結合物稱為木質纖維。一切植物之木質部皆由木質纖維構成。

A	B	C
D		

第一三二圖 化學成分比率之一例

(歐洲產虎尾櫟)

A.....纖維素(57.8%)

B.....木質(28.3%)

C.....非纖維素、多精類(11.5%)

D.....灰分(2.7%)

配克丁與纖維素相結合,成為配克托纖維素。格、黃瑞香、亞麻、大麻等之韌皮部,多為配克托纖維素。又藎等為木質纖維素與配克托纖維素混合或結合而成。

欲由此等結合纖維素中提取純粹纖維素時,必先使木質、配克丁等分解而去。木質、配克丁等於稀薄之氫氧化鈉溶液及酸性亞硫酸鹽液中,經熱即溶解而去,由此得較為純粹之纖維素。次節所述之紙漿製造,不外此種操作也。

3. 動物性纖維 主要之動物性纖維為蠶絲與羊毛。

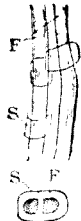
(一)蠶絲 蠶成熟時，通體透亮，內藏粘液，經紡績口吐出，即成爲絲，用以作繭自縛。

繭成長卵形，分外層、中層、內層三層。外層爲不規則之亂絲，內層多膠狀物質，皆不宜用爲製絲原料，普通取爲絲棉。

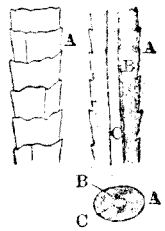
中層爲良質之纖維，由十數重而成。此等纖維皆爲蛋白質之絲質，外包膠狀物質 sericin。

繅絲時置繭於水中而熱之，使膠附於纖維之 sericin 之一部溶解而去，而絲便於舒解。次檢取絲之端緒，集數繭之絲爲一條，用繅絲機卷之。由此而得之絲猶有 sericin 殘留，是爲生絲，生絲浸於馬賽肥皂液中，約於 100° 左右加熱半小時，則殘餘之 sericin 盡除，而絲變純白，且有光澤

(二)羊毛 羊之種類甚多，以美利諾 (Merino) 種之羊毛爲最佳。初由羊身剪取之毛，含有脂肪、鉀鹽、土砂、塵埃等，且發臭氣，斯稱爲原毛。原毛經肥皂液與碳酸鈉洗滌後，則脂肪被除，此種脫脂羊毛，用櫛梳之，使平行齊整，並除去短纖維，而成爲絛狀。斯稱爲毛條。使毛條向兩端引伸，同時撚捩之，成爲梳毛，用爲嗶嘰 (serge)，墨絲林 (muslin) 等織物之原料。又短纖維纏合爲絲，稱爲紡毛，用爲司各脫 (scotch)、美爾登 (melton) 等呢與法蘭絨 (flannel) 等織物之原料。



第一三三圖 生絲  
F. 絲質 S. Sericin 之及膠



第一三四圖 羊毛  
A 鱗片 B 皮質部  
C 髓質部

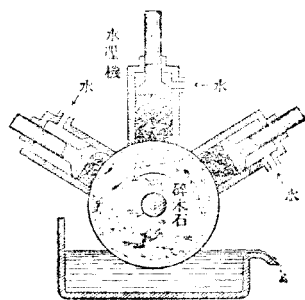
## 第二章 纖維素工業

纖維素為構成植物體之主要成分，可直接取為原料，用以製紙，或經化學的、物理的處理後製成火藥棉、人造絲、賽路仿、賽璐珞、硝化棉塗料、醋酸棉塗料等，凡此用纖維素為主要原料之工業，稱為纖維素工業。

### 第一節 紙漿

1. 紙漿之種類 由植物中分離纖維素時有機械法及化學法二種。機械法專用於木材，又稱為碎木法，所得之紙漿，稱為碎木紙漿。化學法用各種藥品使非纖維素溶解而去，因所用藥品之種類有亞硫酸法、蘇打法、硫化鈉法與氯法。由此所得之紙漿各為亞硫酸紙漿、蘇打紙漿、硫化鈉紙漿與氯紙漿。

2. 碎木紙漿 碎木紙漿為木材於粗糙之石面上磨碎，使纖維離解而成。所用之裝置稱為碎木機，其主要部分為急速旋轉之砥石，與強壓木材之水壓機。碎木石為適當厚薄之圓盤，由石英粒與黏土質練固而成。盤面石英粒嶙峋不平，用以磨砥木材。



第一三五圖 碎木機

木材藉水壓機之力，強壓於碎木石之外側面，同時石依箭頭方向旋轉，則木材逐漸磨耗。此時非纖維素之一部因磨擦之熱而溶於石面

之水中。由此所得之紙漿猶含多量之非纖維分。碎木紙漿多用為新聞紙之原料。

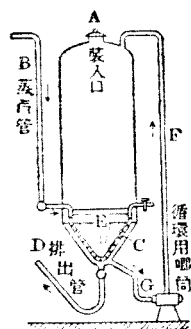
3. **亞硫酸紙漿** 此法取木材細片置於內砌耐酸磚之鐵罐中，加以亞硫酸氫鈣  $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$  與亞硫酸之混液，於  $130-145^\circ$  間加熱 10—21 小時。由是木質成為亞硫酸化合物，配克丁、半纖維素等非纖維素、多糖類起水解作用，俱溶解而去，遂得較純粹之纖維素。斯為亞硫酸紙漿。

4. **蘇打紙漿** 此法取木材細片置於輓鋼製之蒸氣鍋中，次取氫氧化鈉，其量約當木材之 20—25%，製成 8% 內外之溶液而注入鍋中，於  $115^\circ$  左右加熱 6—10 小時。由是纖維中之木質受氫氧化鈉之作用，成可溶性之鹼木質而去，同時配克丁、半纖維素等非纖維質、多糖類亦起水解作用而溶去。由此得較純粹之紙漿。

因氫氧化鈉之作用較劇，故紙漿之生成率僅 30%。然任何木材，皆可適用此法。

此法所得之廢液蒸發濃縮後，置反射爐中燒之，則氫氧化鈉成碳酸鈉，其中更加碳酸鈣使之苛性化，復可用為原料。

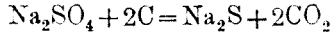
5. **硫酸鈉或硫化鈉紙漿** 用蘇打法以蒸解木材細片時所消費之氫氧化鈉可用硫酸鈉以充補之，斯為硫酸鈉法。上法之廢液蒸發濃縮後，置於反射爐中，加以硫酸鈉而焙燒成灰。由是硫酸鈉因有機



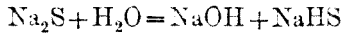
第一三六圖 蒸氣罐  
由裝入口 A 裝入木片與藥液，由 B 送入水蒸汽，使於 C 之細孔噴出以加熱。而廢液則由排出口 D 唧筒取出。(G 為使藥液循環之唧筒)。



物中之碳而還原，成爲硫化鈉  $\text{Na}_2\text{S}$ 。



次浸出燒灰中之碳酸鈉及硫化鈉，而加以石灰，則得氫氧化鈉與硫化鈉之溶液。而硫化鈉於水溶液中，如次式水解，亦具氫氧化鈉之作用。



此溶液中加以木材細片，照上法處理，則由硫化鈉水解而生之鹼及原有之氫氧化鈉，與木材作用，遂得紙漿。此反應較緩，故纖維素之生成率約爲 40%，此纖維強韌，多用爲包紙之原料。

6. 氯紙漿 木質及配克丁、半纖維素等非纖維質、多糖類，可因氯化及水解兩作用而除去，惟此反應，生成鹽酸，纖維素亦因此分解，故此法猶未能施之於大工業。

## 第二節 製紙

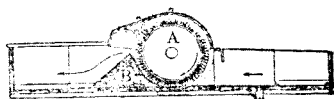
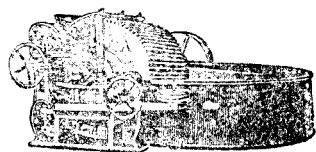
1. 紙 紙之原料纖維於水中纏合，同時向平面擴張，並經加膠 (siding) 或添加礦物質後，使乾燥後之紙面適於書寫或印刷。故紙之製造，分爲原料紙漿之漂白、支解、加膠、填料之添加等工程，最後經抄紙而成。

2. 原料紙漿之混合 因紙之種類不同，所用之紙漿亦異。新聞或雜誌等，用紙不重於外觀不變與保存耐久二點，故多用碎木紙漿，若除外觀與耐久兩點外，尤需印刷鮮明者，則更加以亞硫酸紙漿，至上等紙則純用亞硫酸紙漿，更優良之紙或筆記用紙、吸墨紙等，則

用棉、麻等纖維之纖維為多。

3 原料紙漿之漂白 棉、麻等之纖維中加氫氧化鉀蒸餾後所得之纖維，與由前述方法造成之紙漿中，俱含有雜質與難除之色素，故常呈黃褐色，欲除去雜質而消褪色素，可加以漂白粉之溶液，於  $35^{\circ}$  以下加熱以漂白之。漂白後更加以  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  或  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  等以消去遊離之氯，然後用水滌之。

4. 紙漿之支解 由上法而得之紙漿於水中支解之，使成適於抄紙之狀態。因構成紙漿之纖維，並非各自分離，多集為束狀，故應紙之種類而須縱裂之使細，橫斷之使短，更使經水和作用，以增加黏性而利於纏合，並易於膠着。此等作用稱為支解作業，所用之裝置稱為支解機。



第一二七圖 支解機

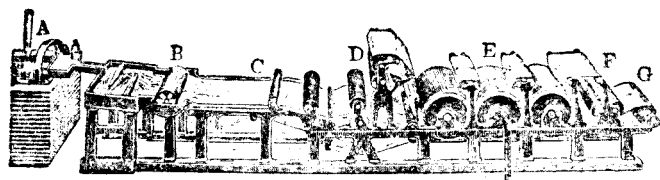
支解機概為橢圓形之大槽，槽由木、鐵或水泥製成。槽中有裝鋼刀之鼓形筒，可以迴轉，槽底亦有刀，其位置與筒刀相吻合。今紙漿於水中混成糊狀後，注入槽中，則因鼓之迴轉而紙漿流動，通過刃間，即被支解。若刃之間隙稍狹，則纖維多橫斷，若刃之間隙稍闊，則纖維多縱斷。

5. 加膠(siling) 若紙僅由纖維造成，則紙之纖維間多有毛細管之空隙，故吸水性強，墨水着於紙面，即滲透延散。為除此缺點，須加膠質以彌縫。此種操作，稱為加膠。

法取樹脂，加以碳酸鈉而熱之，則得樹脂肥皂，此肥皂之溶液經沸煮後復投入樹脂，使之溶解，然後注入支解機中，與紙漿混成糊狀。此糊狀紙漿中更加以硫酸鋁之溶液，則生遊離之樹脂、樹脂酸鋁及氫氧化鋁等，而填充於纖維之空隙間。若除樹脂以外更加以澱粉、矽酸鈉、膠、酪素、油脂、蠟類、黏絲等，則加膠之效果更強，且紙之觸感，光澤、強度等亦佳。

6. 添加填料 欲使紙不透明，並使表面平滑，紙質緻密，則須添加礦物質為填料。普通所用者為純白之黏土，此外亦有用碳酸鈣、硫酸鋇、石膏、白堊、碳酸鎂等者。其量約5—30%，或更多於此。例如新聞紙約加5—30%，筆記用紙5—10%，書籍用紙10—20%，特別印刷用紙約30—40%。又纖維雖經漂白，總帶黃色，故須加以人造羣青、普魯士藍等藍色顏料以消其色。

7. 抄紙 由上法而得之糊狀紙漿，用手漉或機械漉以抄造之。手漉行於小規模，僅適於特殊之紙類。普通為機械漉，所用之機械為抄紙機。



第一三八圖 抄 紙 器

A 將原料混合物調成糊狀。B 將原料液調勻。C 金屬網，原料液於網上流過即形成紙張。D 法蘭絨，紙移於絨上後，於軋輪間榨去水分。E 用水蒸汽加熱之乾燥用軋輪。F 壓光軋輪。G 捲取器。

抄紙機由澆網部、壓榨部、乾燥部等三部而成。糊狀紙漿以一定之速度流動時觸於澆網部之金屬網面，網面殘留之纖維互相纏合，遂形成潮溼之紙層。此溼紙透過壓榨部之多數輾軋間，所含之水分，被榨去一部，然猶含 60—70%，故更須移置於乾燥部之毛巾上，通以蒸汽而熱之，則經十餘輾軋後，方完全乾燥。乾燥之紙經光澤機軋光後，用捲取機捲之，或用截斷機切成適當大小。

### 第三節 人造絲

1. 沿革 蠶絲為最珍貴之織物原料，然其價昂，故設法以人造者代之。1734 年法國利奧墨爾 (Leo Mule) 氏用樹脂、漆等使乾燥而成絲狀纖維，是為人造絲之先聲。俟後多數學者，悉心研究，至 1884 年法國沙唐納 (Chardonnet) 氏發表硝化法人造絲之研究報告，後更發明使之脫硝以成再生纖維之法，於 1901 年設廠製造，遂奠人造絲工業之基礎。

至 1890 年法國特配西 (Despeisis) 氏，許威善 (Schweizer) 氏利用 1857 年發見之氧化銅氨液以溶解纖維素而紡出人造絲。此後泰爾 (Thiele) 氏，埃爾薩瑞 (E'ssiger) 氏，創特殊之紡絲方法，施之於本堡 (Bemberg) 廠中。同時英國於 1892 年有克勞斯、皮凡恩、皮特爾 (Cross, Bevan, Beadle) 三氏用氫氧化鈉及二硫化碳以處理纖維素，使成黏絲，而後製成再生纖維，此發明因斯忒恩 (Stearn) 氏凝固劑之研究及托朋 (Topham) 氏紡績機之發明，遂得行之於工業，至今逐漸改良，製品愈精。

又於1907年有愛興龍(Eichengrün)氏及鮑脫利爾(Bottler)氏創醋酸纖維素人造絲之製法。大戰中用爲飛機之塗料，戰後遂利用此法以製人造絲。

2. 人造絲製法之種類 植物纖維素勻散於液體中，成爲膠狀溶液，而後由細孔射出於凝固劑中，使凝爲絲狀體，乃用纜絲車收之，或用離心分離器集之，復加以精製處理，即成爲人造絲。使纖維素成爲膠狀液時有下述四法。

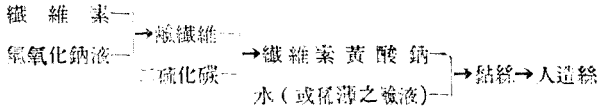
(一)硝化法 用硫酸與硝酸之混液使纖維素硝化，成爲硝酸纖維素，次溶於酒精及醚之混合液中，而後由細孔射出於水或溼空氣中，使凝爲絲狀，最後浸於硫化鈉液中，使脫硝而成再生纖維。斯又名沙唐納法，爲人造絲製造之最早方法，俟後用之者漸少，今日應用此法者，在美國僅有一廠，其產額僅占世界人造絲產額之1%。

(二)銅氨法 纖維素溶於氧化銅氨液後，經細孔而射出於硫酸或鹼液中使凝爲絲狀。斯又名本堡法，初盛行於德國，今已爲黏絲法所壓倒，其產額僅占世界人造絲產額之4%。

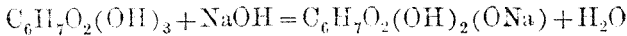
(三)醋酸纖維素法 用醋酸、無水醋酸或硫酸使纖維素醋酸化後，溶於丙酮，成爲膠狀溶液，而後由細孔噴出於水或溼空氣中，使之凝爲絲狀。由此法製造之人造絲，性質與蠶絲相近，惜染色困難，且價格較昂，是其缺憾。今逐加改良，其製造額已占全產額之8%。

(四)黏絲法 纖維素經氫氧化鈉溶液處理後，成爲鹼纖維素，而後與二硫化碳作用，使成纖維素黃酸鈉，此物溶於水中，即成黏絲，而後由細孔射出於硫酸或硫酸鹽之凝固劑中使成絲體。此法初倡於

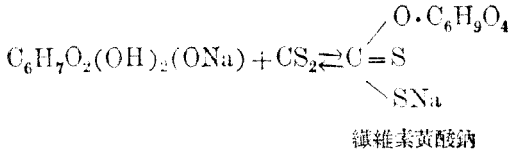
英國，今各國仿之，其製造額占人絲產額之 87%。今述其製法如下。



3. 用黏絲法以製人造絲 棉、亞麻、木材等一切纖維皆可用為原料，然為求純度提高與處理便利，且為價格計，則用亞硫酸紙漿最為適宜。但亞硫酸紙漿中，常含若干雜質，須加以 1—3% 之氫氧化鈉液，沸煮後漂白精製之，次復浸於 17.5% 之氫氧化鈉液中，於常溫 (17.5°) 浸漬久之，則成鹼纖維。



次壓榨之，除去過剩之氫氧化鈉溶液，取出鹼纖維，用截斷機粉碎後，密置容器中，約於 21° 左右之一定溫度下，放置 2—3 日，使之熟成。熟成之目的在使鹼纖維之組成均一，且使藉空中的氧而起氧化作用，因之纖維分子分解，而黏絲之黏度減低。次加以二硫化碳，置於常溫下，時時振盪之，則全體呈黃色或至赤褐色，是為纖維膠化崩壞之徵候。經數小時或至十數小時後，將內容物注於水或氫氧化鈉液中，則纖維分解，成為透明溶液。



最初之生成物即為纖維素黃酸鈉，此物溶於水或稀薄之氫氧化鈉液中，則成黏絲溶液。黏絲於常溫放置 4 日，以俟其熟成，而後由

細孔壓入凝固劑中。

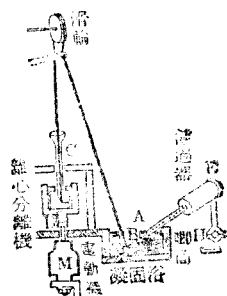
凝固劑為硫酸及硫酸鈉之水溶液(時或加以  $ZnSO_4$ , 葡萄糖或  $MgSO_4$ )用以中和黏絲中之鹼液,同時使黏絲凝固。硫酸鹽類之作用在抑制硫酸之離解,同時緩和纖維素黃酸鈉之分解。

凝固劑之比率

	A	B	C
$H_2SO_4$	11.0%	8.0%	10.1%
$Na_2SO_4$	24.0	13.5	12.0
$ZnSO_4$	—	1.0	—
$MgSO_4$	—	—	4—5
葡 萄 糖	—	10.0	—
水	65.0	67.5	73—74

圖中由H壓入之黏絲經濾過器E,壓出A嘴。此嘴由白金或白金與鈹之合金製成,其孔之多少,因絲之粗細而異,普通有22箇乃至36箇。出A嘴而凝固之絲體,藉B鈎而掛於玻璃滑輪上,由此轉換方向,入玻璃漏斗C中,延管下垂,直達離心分離機。離心分離機D裝有電動機M,一分鐘約旋轉6000—8000次,使絲絞合而集於其中。

由此而得之絲,猶含凝固劑之酸分及遊離之硫黃,故呈黃褐色,而無光澤。於是用水滌之,以去其酸分,復



第一三九圖

人造絲紡織機

用硫化鈉液洗之，以除其硫黃，然後用次氯酸鈉以漂白之。最後用油或肥皂處理，使之滑潤。

4. 人造絲之性質 人造絲之光澤強，且絲能連綫甚長，又染色亦易，然觸感不佳，強度較小，且不甚耐水，是其缺點，故用製不必洗濯之絲襪等，或混以蠶絲，用為織物原料。惟今日逐經改良，製品愈精，有奪取蠶絲地位之勢。

蠶絲與人造絲之區別

	蠶 絲	人 造 絲
物理的區別	1. 光澤強弱 2. 軟熟滑潤 3. 有耐水性 4. 燒之則捲縮 5. 用顯微鏡察之，可見由二絲合成。	1. 光澤強於蠶絲，惟係金屬光澤 2. 較為粗硬而強 3. 少耐水性 4. 燒之立盡，且少灰分 5. 用顯微鏡察之，可見由纖維一條而成。
化學的區別	1. 燃燒使紅色試紙變藍 2. 於苦味酸溶液中燒成黃色 3. 着硝酸則變黃色	1. 燃燒使藍色試紙變紅 2. 於苦味酸溶液中不變色 3. 着硝酸而不變色。

5. 蠶絲與人造絲 最近日本之蠶絲產額年約 4 萬 5 千公噸，從事養蠶者約 1 千 5 百萬人。一方人造絲之產額，逐年增加，1934 年世界之產額達 40 萬公噸，1935 年超過 50 萬公噸。今以國別示之如次。



世界人造絲之產額 (單位公噸)

年 度	1932	1934
美 國	61152	95406
日 本	23209	62488
英 國	32890	42210
意 大 利	32071	48251
德 國	28173	41550
法 國	23000	32050
荷 蘭	9000	9950
其 他	—	—
世界總計	240200	398750

由表中數值觀之，人造絲實有凌駕蠶絲之勢。然蠶絲自有其特點，如光澤優美，觸感軟熟，質輕而細 皆人造絲所不可及者。若人造絲欲與蠶絲媲美，則如何改良，實為今後之急務。

#### 第四節 紡績用人造短纖維

1. 沿革 紡績用人造短纖維為羊毛及棉之類似品，亦由纖維素製成。1912年法國吉拉特(Girard)氏始得其製造之專利權，至世界大戰時，需要驟增，發達頗速。因大戰時之歐洲各國，羊毛之輸入杜絕，甚至用人造絲以補其不足，故是時人造短纖維之製造頓盛。今紡績用人造短纖維用代羊毛者稱為人造羊毛，用代棉者稱為人造棉。

2. 紡績用人造短纖維之製法 紡績用人造短纖維與人造絲相

似，亦由黏絲法造成，又其製法與人造絲大體無異。惟此種纖維因用於紡績，故務求增加其強度並減低其成本，至於作業時間，亦力求短縮。

先取原料紙漿置之乾燥室中，使其水分減至 3—5%，而後浸於 19% 之 NaOH 溶液中，於 18—20° 間浸漬 2 小時後，乃壓出 NaOH 用機器細斷之。由此而得鹼性纖維，於製人造絲時，須放置 4 日，使之熟成，而此則需時極短，或竟不待熟成，直接製為黏絲。

次令此鹼性纖維於溫度 20—25° 間與二硫化碳相作用，約經 3 小時後，全部硫化完成，乃於 15—17° 間溶於 NaOH 中使成黃色黏絲。次加壓力於此黏絲，使經噴嘴而射出於凝固劑中。凝固劑用廉價之硫酸及硫酸鈉溶液，其比率以硫酸 11.8%，硫酸鈉 28% 最為適當。因此凝固劑含多量之硫酸及硫酸鈉，故纖維之橫斷面不甚規則而便於纏合。纖維之粗細，不必如人造絲之嚴格，普通用有 500 箇紡績孔之噴嘴，以高速度紡之。由是所得之纖維，捲取截斷後，於適當溫度下乾燥之，使皺縮、捲曲或屈為波形。

3. 紡績用人造短纖維之性質 紡績用人造短纖維本為羊毛或棉之代用品，故其性質，力求與羊毛或棉相類似。然羊毛纖維，表面皆有毛茸，能互相纏絡連綴而不易拔脫。且因此藏有空氣，故保溫較高。至棉之纖維，多捲縮或成帶狀，且多彎屈拘折，便於纏合。而紡績用人造短纖維狀如圓筒，不易撓屈，又不耐水。是其缺陷。是以現多與天產之羊毛或棉相混用，此後研求愈精，當不難取代其位置也。

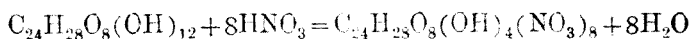
### 第五節 賽璐珞

1. 沿革 賽璐珞(Celluloid) 爲 1869 年美國之海阿特(Hyatt) 氏與英國之巴克斯(Parkes) 氏各獨立發明者。海阿特氏以硝酸纖維素與樟腦造成一種膠化物，名之曰賽璐珞，用製印刷輾轆與玩具等。巴克斯氏則名之曰薩羅那特，惟此名今已鮮有知之者。

2. 賽璐珞製造概說 賽璐珞爲硝酸纖維素 75% 與樟腦 25% 中加酒精捏合後，加以顏料、填料、安定劑等，使之完全混和，然後蒸發其酒精，使之乾燥而成。其製法分爲四段工程，一製成硝酸纖維素，二硝酸纖維素與樟腦之酒精溶液相捏合，三於賽璐珞原質中加以色彩而後製爲器形，四經加熱乾燥即成。

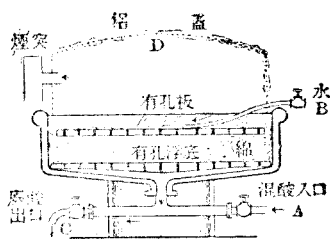
3. 硝酸纖維素之製法 原料纖維素以品質較純，膠性稍高者爲佳，故用精製棉最爲適宜，亦有用亞硫酸木漿者。然亞硫酸木漿含雜質甚多，最優者猶含 10%。故須和以稀薄之氫氧化鈉溶液而加壓沸煮之，以去其雜質，次用氯或次氯酸鈉以漂白之。日本主用襪襪爲原料，加以 2—4% 之氫氧化鈉溶液，於 3—5 氣壓下，蒸煮 10—12 小時，而後漂白、支解，復抄成薄紙而用之。

於實驗室中行硝化法時，取硫酸 64%，硝酸 16% 水 20% 之混酸 500g.，其中浸以乾燥之脫脂棉約 10g.，置於 25—30° 之溫度下，時時攪拌，約經 2 小時，則得多量之八硝酸纖維素(含氮量 11.1%)。



工業上行上述反應時，所用之裝置不一。第 140 圖爲湯姆孫

(Thomson) 之置換式硝化裝置，其主要部爲圓錐形之瓦製硝化器，由下部 A 中，通入混酸，自上加以精製之纖維素，其上覆以有孔板，然後開放 B 管，令水流入，於混酸之上，積成薄層，使硝化物及混酸與空氣相隔，並防混酸之蒸發。約經 2.5 小



第一四〇圖 湯姆孫式硝化器

時後，開底部廢酸管之 C 塞，俟廢酸流出，同時以等量之水，自 B 管緩緩流入以補代之。至廢酸全部爲水所置換時，乃不經灌入清水以沖洗之，歷 7—8 小時，至水中絕無酸分而止。D 部之諸蓋爲投入纖維素並排出發生之氣體用。

經上法沖洗後，與纖維素相結合之硫酸酯，猶不能除去。若任之殘留其中，則以後分離時，易使硝酸纖維素分解。故由上法而得之硝酸纖維素，須加以稀薄之酸液而沸煮之，使硫酸酯鹼化而去，次用支解機將纖維截斷、裂開，而後用溫水滌之，最後加熱乾燥使水分減至 5% 以下。

4. 原料之配合及膠化 硝酸纖維素與樟腦之配合比率以 75:25 爲標準，大約硝酸纖維素 45 中，配以樟腦 15，酒精 40，更加以尿素安定劑，其量約當硝酸纖維素之 2%。

普通因樟腦價昂，故多減低其量，然樟腦減至 15% 以下，則質硬而脆弱，若高出於 15% 以上，則質軟而柔。故樟腦以 15% 最爲適當。

賽璐珞原料之配合量比

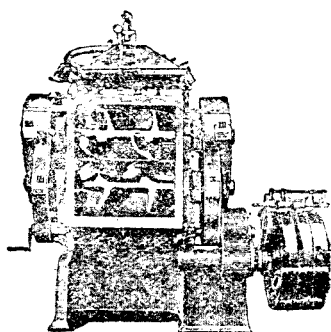
	配合量比	配合 %
硝酸纖維素	75 <sup>①</sup>	45
樟 腦	25	15
酒 精 (95%)	68	40

上述三成分，置於鍍鉛之鐵製槽中，混和後密閉之，約1—2日間熟成。次灌入捏和機中，於30°之溫度下拌合之，歷2—3小時，則全體成硬水飴狀。

5. 成形及着色 捏和後之賽璐珞原質，置延壓機下以壓展之，使其組織均齊，且稍稍蒸發酒精，令其硬度適宜而便於截斷。經延壓後，

含有氣泡，外狀若海綿，須熱至60—90°，用壓榨機加以高壓，同時冷卻而硬化之，使成定形，而後截為一定大小。

賽璐珞着色時，若僅須表面染色，則用可溶於酒精之煤焦油染料，若欲全部着色，則於捏和或延壓時加以染料溶液。如以顏料代染



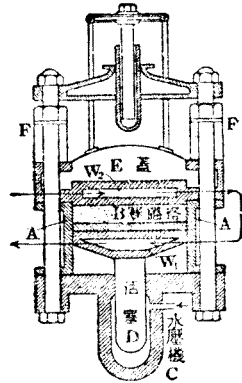
第一四一圖 捏和機

①酒精於成形及加溫時蒸發而去，故實係由硝酸纖維素與樟腦兩成分而成，是以賽璐珞中兩者之比率為75:25。

料，則不但着色，且失透明。

6. 加溫完功 截斷後之賽璐珞猶含酒精約 12—18%，故須置之乾燥室中，熱至 30—40°。乾燥後插入極平滑之銀板間，加以 80° 之溫度與高壓，由是表面平滑，且生光澤。

7. 賽璐珞之性質 賽璐珞初認為硝酸纖維素溶解，分散於樟腦中而成之固溶體，但最近用 X 射線研究，知兩者係部分的結合而成之複化合物。賽璐珞之比重為 1.32—1.35，於常溫時具相當之強度、彈性及硬度，光澤美麗，且加以彩色及製成器形，頗為便利。賽璐珞熱至 80—90°，即軟化而便於成形，此時以模型壓之，使成所需形狀，冷後即硬固不變。又賽璐珞可溶於丙酮、酒精、醋酸乙酯、醋酸戊酯，及其他有機溶劑中，故兩賽璐珞板，各溶解其一端而互相壓合之，則膠着接合，成為一板。利用上述性質可製成玩具、刷柄、櫛及其他加工品。



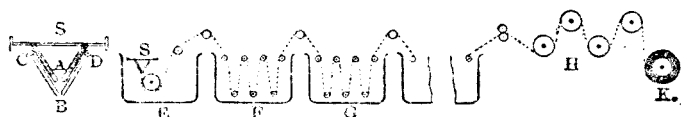
第一四二圖 壓榨機

將賽璐珞 B 置於壓榨筒 A 內，並將 E 蓋好，F 縛牢，由水壓機 C 之活塞 D 將底 W<sub>1</sub> 推上，以施壓榨，於 W<sub>1</sub>W<sub>2</sub> 內通以熱水或冷水以加熱或冷却。

## 第六節 賽璐珞類似品

1. 沿革 法國之布郎登堡 (Brandenberger) 氏發明以黏絲再生而成纖維素，用以製成薄膜，名為賽璐仿，於 1907 年施之於工業。

2. 賽璐仿 賽璐仿 (Cellophane) 之原料為黏絲，其製法與人造

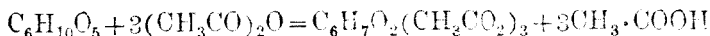


第一四三圖 賽璐仿製造工程

絲相同。黏絲經適當之時間成熟後，由細長之間隙流出於凝固劑中，其流出口不一，圖示者是其一種，由玻璃或耐酸合金板二枚合成，劈尖留一A縫，外套B板，用以限制黏絲流出時之厚薄。B之上部兩端，有螺旋C、D，用以上下B板，以調節間隙之闊狹。由此間隙流出之黏絲，形成薄層，入凝固劑中，凝為膜狀，而後入再生槽F、G中，再生為纖維素。凝固槽及再生槽中皆貯硫酸鹽之溶液。經再生之薄膜，依次經洗滌、脫硫、漂白、水洗，最後浸入甘油中使之柔軟。由是而得之薄膜，通過乾燥輾輻H，而捲於K部。

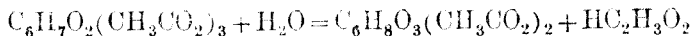
3. 賽瓏 前述之賽璐珞係以可燃之硝酸纖維素為基體，其中添加樟腦，以減少其可燃性及自然爆發性而成。然製成之賽璐珞，猶易引火，欲除此缺憾，遂思以不燃之醋酸纖維素以代之。其製品稱為賽瓏，今已見於市場中。

製醋酸纖維素之法，以棉浸於無水醋酸、冰醋酸及硫酸之混液中，溫度約保持30—35°而俟其反應，則纖維素成為三醋酸纖維素而溶於液中。



此溶液注入水中，則三醋酸纖維素沉澱。此沉澱能溶於三氯甲烷而不溶於丙酮。若使溶於三氯甲烷而由細孔射出，使之乾燥，則所

得之纖維或皮膜，質脆而不宜實用。今若使三醋酸纖維素起水解作用，則生近於二醋酸纖維素之物。



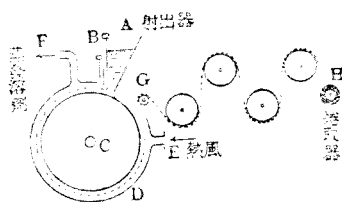
此物可溶於丙酮而不可溶於三氯甲烷，其溶於丙酮後所製成之纖維或薄膜，有彈性及熱可塑性，便於製造而適於實用。

故製造此工業用之醋酸纖維素時，先如前述，取棉浸漬於無水醋酸、冰醋酸及硫酸之混液中，溫度約保持 30—35°，則得三醋酸纖維素之溶液，充分攪拌此溶液，同時加以適量之水，使殘存之無水醋酸悉成爲醋酸而止，然後溫度保持 20°，放置數日，使之熟成。熟成後加以水，則生二醋酸纖維素之沉澱。取此沉澱加以適當之可塑劑及溶劑（丙酮及酒精或丙酮及苯），然後仿賽璐珞之製法經捏和、壓延、壓榨、截斷、乾燥等而成賽璐。

4. 照相用軟片 照相用軟片，有硝酸纖維素軟片與醋酸纖維素軟片之分。

前者爲含樟腦 10—15% 之賽璐珞，製法取含氮量 12% 之硝酸纖維素 10—20%，其中加以樟腦 1—5%，丙酮或乙醇 70—85%，戊醇 4—5%，捏和後製爲薄膜即成。此種軟片易於引火、燃燒，若用爲影戲底片，則不甚安全。

後者爲二醋酸纖維素溶於丙酮調成 8—20% 之溶液，加以可塑劑，製爲薄膜即成。此種軟片雖不能引火燃燒，然強伸度小，耐久性



第一四四圖 照相用軟片之製造



弱，且吸水性大而價格亦昂，故猶不能完全取硝酸纖維素膜片而代之。

5. **硝化棉塗料** 亦稱爲**硝化棉噴漆**，亦簡稱**噴漆**，爲硝化度較低之硝酸纖維素溶於酒精、醚、丙酮等中而成。其中更加以桐油、亞麻仁油等黏性物質，使乾後之被膜有彈性及黏性；又混以蟲膠、硬樹膠、等樹脂類使其被膜有光澤，且使易於附着於金屬或玻璃之表面。噴漆多用爲汽車、火車等車體之塗料。

6. **醋酸棉塗料** 如前述方法，製成三醋酸纖維素，俟其熟成後，注入水中，則生近似二醋酸纖維素之物而沉澱液底。此二醋酸纖維溶於丙酮、醋酸戊酯、酒精、苯等溶劑中，更加以軟化劑如蓖麻油等，卽成醋酸棉塗料。因富彈性而能耐久，且具不可燃性，故用爲飛機翼布之塗料。

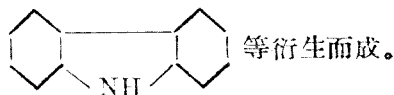
# 第十一篇 染料及染色工業

## 第一章 染料

1. 染料 凡色素能固着於纖維而呈一定顏色，雖經洗滌、摩擦而不易剝脫者，稱為染料(dyestuffs)。

染料有天然染料與人造染料之分。天然染料更分為植物性染料、動物性染料與礦物性染料三種，昔日織物、纖維之染色皆用之，至於今日，則多用人造染料，因其染色、色相、價格，與堅牢度等，俱較天然染料為優故也。

人造染料主為分餾煤焦油而得之中性物質，例如苯  $C_6H_6$ ，甲苯  $C_6H_5CH_3$ ，二甲苯  $C_6H_4(CH_3)_2$ ，萘  $C_{10}H_8$ ，蒽  $C_{14}H_{10}$ ；酸性物質如酚  $C_6H_5OH$ ，甲酚  $C_6H_4CH_3OH$  及鹽基性物質如吡啶（兩苯駢吡咯）



2. 沿革 天然染料，由來已古，如紀元前數千年古埃及之木乃伊即已應用染靛藍之麻布，天然染料，沿用迄今，始漸為人造染料所取代。

人造染料之歷史，不過 80 餘年，當 1856 年時英國之派京 (Perkin) 氏從事某種實驗時，偶發現苯胺  $C_6H_5NH_2$  與甲苯胺 (toluidine)

$C_6H_4(NH_2)CH_3$  之混合物，經氧化而成紅紫色之染料，俟後經多數學者研究，逐漸發明，且經變化遞衍，遂造成今日之各種染料。其著者如 1864 年格利斯氏 (Griess) 發見芳香族重氮化合物，遂衍生為各種偶氮染料化合物，至今占人造染料之過半。1868 年格雷勃 (Graebe) 氏，與李伯曼 (Liebermann) 氏發見茜素之合成方法，1880 年拜耳 (Bayer) 氏創人造藍之合成方法，至 1898 年設廠製之。至 1901 年蓬 (Bohn) 氏發明陰丹士林藍，遂啓斐染染料發達之端緒，迨 1911 年蔡酚染料現於市場以來，而冷染染料，日益發展。

至於今日，常用之染料已達一千數百種以上，於量於質，皆已凌駕天然染料而上之。

## 第二章 染料之種類及性質

染料之區別，有根據其分子中原子團之種類而定者，有根據染色之性質而定者。本書重在應用，故依染色之性質而類別之，各述其特徵如次。

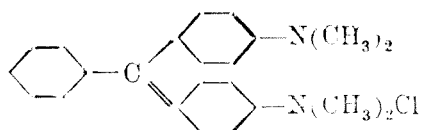
1. **鹽基性染料** 鹽基性染料概成粉末或晶體，可溶於水，其分子中有一  $NH_2$ ，一  $NH$  之原子團。因此種染料之本體，於化學構造上屬鹽基性故稱為色素鹽基，市販品為此等色素鹽基之鹽酸鹽或硫酸鹽、草酸鹽，又或為與氯化鋅結成之複鹽。

絲、羊毛等動物性纖維內含有羧基  $-COOH$ ，故可用此直接染色，若木棉等預用鞣質或吐酒石等酸性成分媒染後，亦可用此染色。

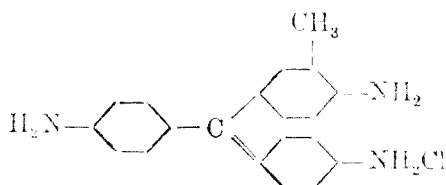
此種染料，色鮮麗而染色力大，然不甚堅牢，對日光、洗濯、酸、鹼、

沸水、氯等之抵抗力弱，是其缺點。

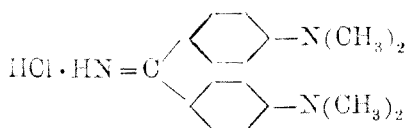
孔雀綠(malachite green)(綠色)，洋紅(fuckine)(牡丹紅色—栗色)，氨基金黃(auramine)(鬱金色)等屬之。



孔雀綠



洋紅



氨基金黃 O

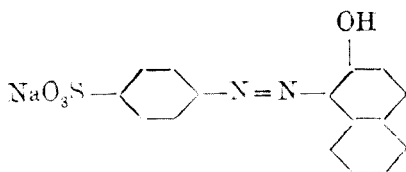
2. 酸性染料 酸性染料概為可溶於水之粉末，與鹽基性染料適反，其分子中含酸性基如  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{COOH}$ ，斯稱為色素酸，市販品為此色素酸之鹼鹽。

絲、羊毛、毛皮等動物性纖維可在硫酸酸性浴或醋酸酸性浴內直接染色，惟對於木棉等植物性纖維則幾無染色力。

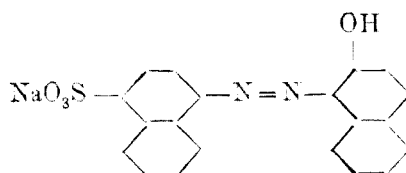
此種染料，色美麗而染法簡單，但不甚堅牢。用以染羊毛後，對

日光、水洗、酸、熨斗等雖有相當抵抗力，然不耐洗濯。至用以染絲，則更不堅牢，經水洗、洗濯等後，易於褪色。

橙色 II (orange II) (橙色)、酸性不褪紅 A (fast red A) (赤色) 等屬之。



橙色 II

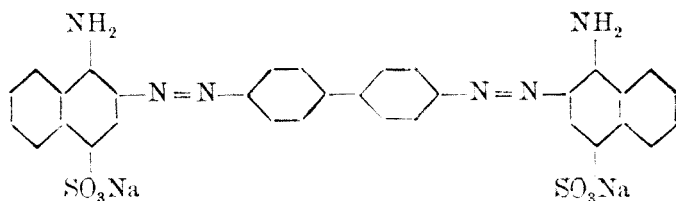


酸性不褪紅 A

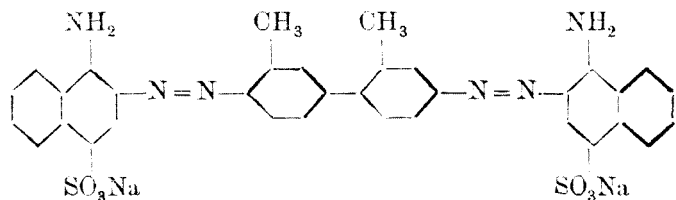
3. 直接染料 直接染料亦稱為直接木棉染料，為可溶性之粉末，其溶液中浸以木棉而熱之，雖無媒染劑，亦能直接染色，故得斯名。除木棉外，又可染絲、羊毛及人造絲。然實際染色時，其染液中多加以食鹽、碳酸鈉、或醋酸等二、三助劑，以調節染色之緩急。因直接染料對於植物性纖維，雖不施媒染劑亦能染色，故利其簡單，多用以染木棉、人造絲或交織物，又絲與羊毛之染色亦多用之。惟有一缺點，即對日光、水洗、洗濯等之堅牢度俱低。

剛果紅 (Congo red) (赤色) 苯朱紅 4 B (benzo-purpurine) (赤色)

等屬之。



剛果紅

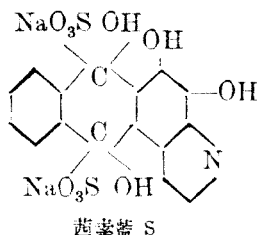
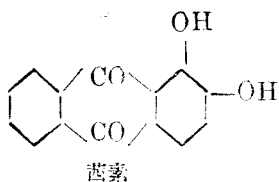


苯朱紅 4 B

4. **媒染染料** 媒染染料(mordant dyes)一名**茜素染料**(alizarine dyes), 概難溶於水, 對木棉、絲與羊毛俱無直接親和力, 若預將鋁、鐵、錫、鉻等金屬鹽類與根油等施以媒染, 而後浸於此等染料之液中, 則該金屬與染料於纖維上結為錯鹽, 而得染着。不但此等媒染染料, 若無適當之媒染劑即不能染着, 即同一染料所染之色, 亦因媒染金屬之種類而異。例如茜素, 用鋁媒染劑則呈赤色, 用鈹媒染劑則成橙色, 用鉻媒染劑則成栗色, 用鐵媒染劑則成暗紫色。

此種染料, 堅牢度高, 然染法複雜, 成本較昂, 且染法不精, 則易生斑點, 故近日自堅牢度較高之染料如**甕染染料**(Vat dyes)及**萘酚染料**發達以來, 其需要遂減, 用於木棉之浸染者已極少, 但利其不易褪色, 羊毛與絲猶時用之。

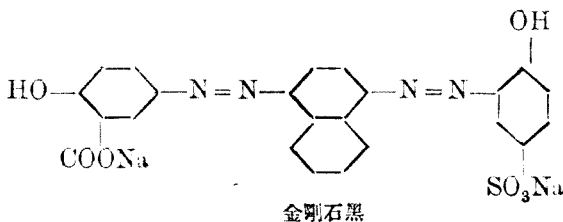
茜素(alizarine), 茜素藍 S (alizarine blue S)等屬之。



5. 酸性媒染染料 此染料於應用上之性質，與酸性染料及媒染染料兩者相似，故名。其組成中有  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COOH}$  等，具酸性染料之作用，然於其適當之位置上又含有  $-\text{OH}$ ，故兼有媒染染料之性質。

此種染料為可溶於水之粉末，專用以染羊毛。其染色與酸性染料相同，先於其酸性液中使羊毛染色後，復與重鉻酸鉀之醋酸溶液共溫，由是染料與鉻於纖維上結為醋鹽使色調加深而堅牢度增高。本法所染之羊毛，對日光、水洗、洗濯、摩擦等之堅牢度，足與媒染染料所染者相匹。

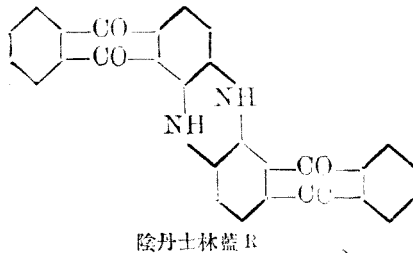
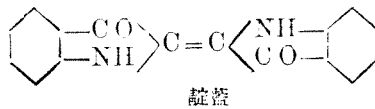
金剛石黑 F (diamond black F)(黑色)屬之。



6. 甕染染料 甕染染料(Vat dyes)概不溶於水,藉鹼性還原劑而還原,則生無色鹽基體(leuco-compound);此化合物可溶於鹼,其鹼溶液不論色之深淺,對纖維俱有親和力,故其中浸以纖維,使之吸收,然後觸於空氣,則氧化而復成原來之不溶性色素,同時固着於纖維之上。甕染染料最適宜於木棉,又絲、羊毛、人造絲等用之者亦多。

甕染染料為一切染料中最優秀者,其堅牢度甚高,經日光、水洗、洗濯、酸、鹼、摩擦、熨貼等皆不褪色,且能耐漂白粉之漂白作用。

靛藍(indigo blue)(藍色)、陰丹士林藍R(indanthrene blue R)(藍色)等屬之。



7. 硫化染料 硫化染料,概不溶於水,其構造不明,但知其分子中至少含  $R-S-S-R'$ ,  $R-S-S-S-S-R'$  或一般  $R-S_x-R'$  等硫化或多硫化物。此染料與硫化鈉  $Na_2S$  相作用,則還原而成可溶於鹼之無色鹽基體。此等無色鹽基體之鹼金屬鹽對纖維有親和力,故為纖維所吸着後,再與空氣相觸,則氧化而成原來之不溶性染

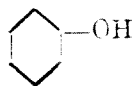


料而與纖維相固着。硫化染料主用以染木棉或其他植物性纖維，其染法簡便，價格較廉，對日光、水洗、洗濯、沸水等俱堅牢，故多樂用之。

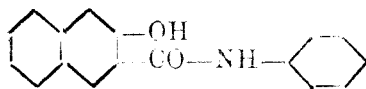
8. 冷染染料(不溶性偶氮染料) 化學構造上屬偶氮類，其重氮成分或雙合(coupling)成分之任何一方被纖維吸着後而為其餘之成分溶液所浸漬，則雙合成分與纖維相連結。例如經 $\beta$ 萘酚之鹼溶液浸過之木棉，置於重氮化之對位硝基苯胺液中，則兩者化合，成不溶性之萘酚·偶氮色素而使木棉染紅。同樣方法，以其他萘酚類代用 $\beta$ 萘酚而以其他適當之胺鹽代用對位硝基苯胺，則生橙、藍、緋、褐等種種顏色。此染料染色之時，因重氮化合物之溶液，經熱易於分解，故須用冰使其溶液保持低溫，是以此種染料，稱為冷染染料或冰染料。

次述二、三種浸漬劑與顯色劑之化學成分。

浸漬劑

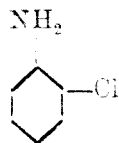


$\beta$  萘酚 ( $\beta$  naphthol)

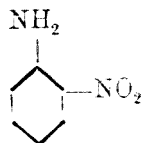


萘酚 AS (naphthol AS)

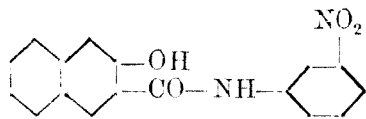
顯色劑



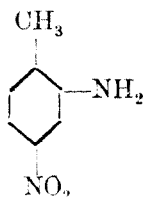
不褪黃 G 底 (fast yellow G base)



不褪橙 GR 底 (fast orange GR base)



萘酚 AS-B (naphthol AS-B)



不褪猩紅 G 底 (fast scarlet G base)

### 第三章 染色

1. **染色** 使染料固着於織物用之纖維，或其他諸種材料上，而呈所需顏色之操作，稱為染色。

染色之起因，諸說不一，今用膠質說說明之。凡為固體物質其表面俱有吸着他物之力。而固體為膠質時，尤以於其膨脹時，此種吸着力更大。但染料溶液幾全為膠質溶液，可染材料，亦為一種膠質之凝固態（乳膠體），故染色之時，纖維於染浴中加熱而膨脹，染料粒子遂被吸着於其表面，不久擴散於乳膠體中，次與乳膠體或化合、或成鹽、或聚合、或氧化，或膠質粒子因電荷關係而凝着於纖維之上，因此漸成不可逆性或成不溶性與難溶性，遂起染着作用。

2. **精練、漂白** 天然之纖維常含種種雜質。例如棉、麻含有蠟質、樹脂質，羊毛含有脂肪質等是。尤以紡為絲線，織為布匹時，或添加糊料、填料，或附着油垢，常非其本色。今除去此等雜質，使適於漂白或染色，或加以其他處理，以發揮纖維之特性之工程，稱為精練。

精練後猶殘有難除之色素，須不損纖維之實質而使之純白，此種工程，稱為漂白。木棉、麻等用過氧化氫、過氧化鎂、臭氧、亞硫酸鈉、

氯、次氯酸鉀、或漂白粉等以漂白之。絲或羊毛則用臭氧、過氧化氫、或二氧化硫等漂白之。

3. **染色工程** 精練、漂白後之絲紗或織物，用種種方法，使之染色，工業上常用之法為浸染與捺染兩種。

(一)**浸染法** 以材料浸染於染液中而染着之法。然因染料之性質不同，染法亦非一致，大體有次述三種。

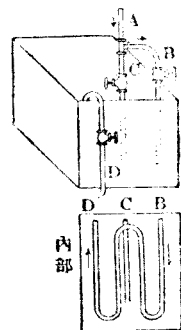
第一，用可以直接染着之染液時，可取染料，調成溶液，而以絲紗布帛等浸於液內，次加以適當助劑而沸煮之，最後經脫水乾燥即成。

第二，用媒染染料時，先用媒染劑施於材料上而後浸於染料液中。

第三為還原法。此法染靛藍時用之，亦為一種直接染法。靛藍不溶於水，須用還原法或發酵法使成可溶性之白藍，而浸以材料，然後曝於大氣中，使與纖維相固着之白藍經氧化而返為靛藍。用媒染染料時即用此種還原法。

浸染所用之器械不一，難於盡述，今示其主要者如次。

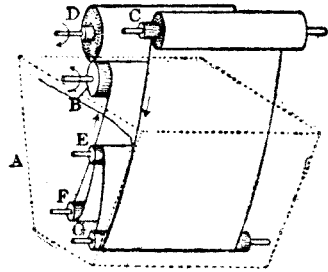
(甲)**染絲用機械** 普通染絲時用金屬製之圓釜，近亦用木製之角釜。右圖是其一種，A部為蒸汽管，下分B、C兩枝管，B為間接加熱管，C為直接加熱管。即閉B而開C時，則蒸汽直接噴出於槽中而使水溫升高。又閉C而開B時，則蒸汽通過B管，經D而出，間接使槽中



第一四五圖  
絲染用角釜

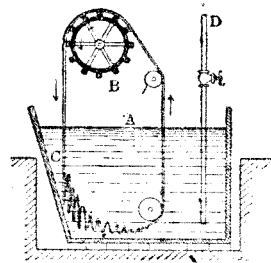
之水加熱。

(乙)染布機械 染短匹之棉布時，可仿染絲之法，亦用圓釜或角釜。但長匹之布則用迭加浸染機。圖中 A 為盛染液之槽，B 為抽送軋輻，C、D 為卷取軋輻，E、F、G 為誘導軋輻。



第一四六圖 迭加浸染機

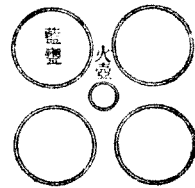
染毛布或毛之交織布時，亦可仿棉布之法，用圓釜或角釜，惟長匹者用毛布染機。圖示者是其一種，旋布輪 B，依箭頭方向迴轉則由浸染槽 A 中提出之布，轉至後部傾斜面 C 而下垂，逐漸沉落，然後再經提出。此時藉 D 之蒸汽管使染液加熱，同時依上法操作，即能染着。



第一四七圖 毛布染機

(丙)不經煮染之浸染機械 上為煮染布匹時之方法，若用靛藍或其他甕染染料時，則不由煮染，而取次述裝置。

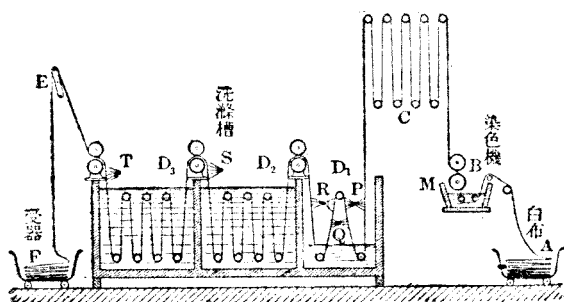
藍染裝置如圖示，藍甕四個，埋於土中，中央設一火壺，內盛錫屑，點火燻之，則熱由甕頂傳於藍甕。欲染色之布，貫以兩棒，垂浸於藍液中使充分吸收染液，後以兩足踏住一棒之兩端，以手持另一棒之兩端旋絞，以除去過剩之染液，



第一四八圖 藍甕

次曝於空氣中，使之氧化。

又用苯胺黑(aniline black), 雙苯基黑(diphenyl black), 冷染染料等時, 可用巴丁機。圖為巴丁機與洗滌機連結而成者, 布匹 A 通過染色機 B 中之染液後, 經 M 輾軋而達於 C。經 C 部時, 使有充分之顯色時間, 俟完全發色後, 通入洗滌槽 D<sub>1</sub>, 由 P, Q, R 三射水管噴水, 以洗滌之, 次通入 D<sub>2</sub>, 於 S 噴水, 更入 D<sub>3</sub>, 於 T 部噴水, 最後經 E, 折疊後納於受器 F 中。



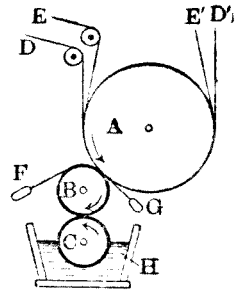
第一四九圖 巴丁機及洗滌機

(二) 捺染法 捺染為以適量之色糊, 捺壓於布匹之上而形成花樣之法, 花洋布等用之。色糊為染料、媒染劑等調合之溶液, 其中加以米粉、米糠、小麥粉、膠黃薯樹膠等使增加黏性而於捺壓之時不致滲透擴散。此色糊捺壓於布匹上時, 有用紙型之手工捺染及用凹版輾軋之機械捺染兩種。

(甲) 紙型捺染 以欲染色之布帛張於板間, 上載澀固後之紙型, 以筴醮色糊, 塗於其上, 然後輕輕提取紙型, 順次捺於他部, 俟全體染

着後，乃加溫乾燥之。

(乙)凹板轆轤式捺染 此法以凹版轆轤代用紙型，圖示 A、B、C 爲大小轆轤，各依箭頭方向旋轉。A 部貼以敷布 E E' 與布匹 D D'。B 爲表面有凹刻模形之轆轤，C 爲色糊轆轤。此色糊轆轤，下部浸於糊箱 H 中，上部與 B 相密接，旋轉時轆轤 C 上之色糊，即着於 B 面。次藉糊搔 F，括去 B 面過剩之色糊使色糊僅留於凹模中，而使 D D' 染着花樣。G 爲毳搔，用以括去刻型轆轤面之污垢，使不致染汚色糊。



第一五〇圖  
凹版轆轤式捺染機

用紙型或刻型轆轤捺染後，經一定時間蒸熱之，以完成染料之作用，次浸於水中，洗去浮面之過剩色糊。惟因所用之染料與捺染之方法不同，有於捺壓、乾燥後，不經蒸熱，單懸之空中，使之氧化，或有令通過適當之藥液使色素顯現或固着者。

(三)其他方法 除浸染法、捺染法以外，復有種種方法，其主要者簡述之如次。

(甲)刷染法 以刷毛醮染液而於布面掃抹數次，然後因染料之不同，或蒸熱之，或氧化之，或施以其他處理，再用水洗去其浮色，乾燥即成。

(乙)印染法 平鋪布匹，壓以漏空之型，而以刷毛醮染料，塗抹於其面，色素遂染着於漏空之處，形成花樣。次經蒸熱、水洗、脫水、乾燥，與上法相同。

(丙)描染法 以筆或刷毛、醮取染料或顏料，描成花樣，然後施以適當之定色法，再經水洗乾燥而成。

(丁)束染法 絲紗或布匹之一部，用繩緊縛，而後依普通浸染法染之。俟染着後，解去繩縛，則疊於內部者，依然不變，惟露於外部者着色。

(戊)霧染法 用噴霧器將染液噴於布匹之上，而後蒸熟或用其他方法，如捺染後然，使之固着或顯色，再經水洗而乾燥之。

## 第十二篇 火藥

### 第一章 火藥

1. 沿革 火藥之起源不明，蓋由來已古。西曆 668 年敘利亞人卡里尼可斯 (Kallinikos) 以揮發油、石灰與硫黃混合而製希臘火 (Greek fire)，西曆 846 年馬可格拉卡斯 (Marcus Gracchus) 以硝石 6 分、木炭 2 分與硫黃 2 分，製成黑色火藥。然發明今日所用之黑色火藥者，則為西曆 1249 年英人羅澤培根 (Roger Bacon) 氏。是後 600 年間，為黑色火藥之全盛時代，發射彈丸之火藥、破裂彈丸之炸藥皆用之。

迨 19 世紀初，近世化學之基礎奠定後，火藥續有發明，如氯酸鉀爆藥 (1788 年培爾退洛氏，法)，雷汞 (1799 年花衣伊氏，英)，棉火藥 (與巴因氏，1845 年德)，硝化甘油 (索布累洛氏 1846 年意) 代拉買特 (諾貝爾，1866 年瑞士)，硝酸鉍爆藥 (甫瓦培氏 1886 年法)，苦味酸 (委派恩氏 1886 年法)，無煙火藥 (凡依爾氏 1886 年法) 發射火藥 (諾貝爾 1888 年瑞士)，可溶性棉火藥 (阿培爾氏 1888 年英)，T.N.T. (德) 氯化鉛 (威累爾氏 1907 年德) 等。

2. 火藥 火藥之為物，僅少受攪亂作用即迅起化學變化，急生多倍於其原容積之氣體而發多量之熱。例如硝化甘油  $C_3H_5(NO_3)_3$ ，



分解時生水蒸汽、碳酸氣及氮、氧，每1 仟克約發 1750 仟卡之熱量。其所生之氣體因受熱而驟增壓力，乃起爆發。今日各國所用之火藥主要者有黑色火藥、褐色火藥、棉火藥、硝化甘油、苦味酸、三硝基甲苯、硝基萘、硝酸鹽、氯酸鹽、過氯酸鹽等。

## 第二章 黑色火藥及褐色火藥

1. 黑色火藥 黑色火藥為硝石、硫黃與木炭之混合物，其配合之比率，因使用之目的而異。以強度為主之軍用火藥其比率約為硝石 75，硫黃 10，木炭 15。獵用火藥因忌避附着黑點，故用最上之木炭加以過量之硝石，使不生遊離之炭。爆破火藥多求價廉，強度不妨稍弱，故用硝石較少。下表示黑色火藥之組成。

黑色火藥之組成

名 稱	原 料	日 本	英 國	德 國	法 國
軍用火藥	硝 石	75	72	76	75
	硫 黃	10	10	10	10
	木 炭	15	15	14	15
獵用火藥	硝 石	78	75	78	78
	硫 黃	10	10	10	10
	木 炭	12	15	12	12
爆破火藥	硝 石	63	75	70	62
	硫 黃	16	10	14	20
	木 炭	16	15	16	18

2. 黑色火藥之製法 上述三種原料，分別碎為細末，充分混和，次稍瀉以水，使之練縮，然後丸為一定大小之藥粒而乾燥之。由此而得之粒狀火藥，燃燒時間過速，壓力增加太驟，一發以後，作用漸衰，故不宜用於砲身長之大砲。因此將火藥製成骰子形，稜形等，以稍補救之。然黑色火藥終因燃燒太速，不適於大口徑之大砲，遂發明褐色六稜火藥以代之。

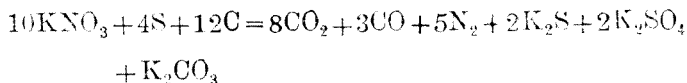
3. 褐色火藥之製法 褐色火藥所用之木炭，為裸麥之莖或木材，通過熱水蒸汽熱至  $270^{\circ}$  時炭化而得者，取此褐色木炭 18%，和以硝石 79%，硫黃 3%，碎為細粉，以型壓之，製成六稜形。褐色木炭中除炭以外，且含氫、氧，故燃燒較為緩慢。

4. 黑色及褐色火藥之性質 黑色火藥不因日光及溫度而變質，然吸溼性大。對衝擊、摩擦等較為遲鈍，易於點火、燃燒，惟殘餘黑煙，故自採用無煙火藥以來，其作為發射藥者，僅用於獵槍而已。然利其易於引火，故可用為點火藥。又破壞力強，故亦可用為一部彈丸之炸藥及爆破藥。



第一五一圖  
褐色六稜火藥

黑色火藥燃燒時所起之化學變化，於空氣中與密閉器中不同，且因填裝比重之大小而異，大概示之，有如次式。



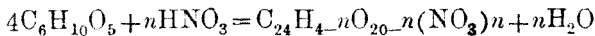
褐色火藥不若黑色火藥之易於點火，然燃燒整齊且質地緻密，易於成形，故可腔壓低而初速大。今僅用為舊式大口徑加農砲之發射

藥。

### 第三章 棉火藥

1. 硝酸纖維素 硝酸纖維素製造時所用之纖維素普通用棉。又紡績紗屑，已不能成紗，但為熟成之長纖維，品質既優，價格亦廉，故亦用之。棉含 87—91% 之纖維素，5—8% 之水分外，又含少量之油脂、蛋白質、灰分等，故須加以 0.5—1% 之氫氧化鈉而蒸去之，除去纖維素以外之雜質而後運用離心分離器以去其水分，更搔裂而為棉狀。最後入乾燥房中而外部通以熱空氣以使之乾燥。

由是而得之精製纖維素，浸於濃硝酸與濃硫酸之混酸中而使之硝化，則得硝酸纖維素。此硝化之一般反應式如次式。



此  $n$  值之大小，即硝化度之高低，因混酸之強度、硝化之溫度與硝化時間之長短而定。普通混酸之強度高，硝化之溫度低，硝化之時間長時，則生硝化度較高之纖維素。據凡依爾(Vieille) 氏推定 9 種纖維素如下表。實際上製造時，多由數種纖維素混成，不能得純粹之任何一種。故工業上通常以其含氮量別之。

含氮量在 10.20% 以上者皆能溶於丙酮，又在 10.20—12.75% 之間者，可溶於醚與酒精(2:1)之混液。斯稱為弱棉藥。含氮量在 13% 前後者稱為強棉藥。用製火藥之硝酸纖維素為弱棉藥與強棉藥兩種，此兩種總稱為棉火藥。至含氮量在 10% 以下者稱為脆棉，不適於製造火藥。

各硝酸纖維素之含氮量

名 稱	分 子 式	含氮 %
12 硝酸纖維素	$C_{24}H_{28}O_5(N O_2)_{12}$	14.14
11 „	$C_{24}H_{29}O_9(N O_2)_{11}$	13.47
10 „	$C_{24}H_{30}O_{10}(N O_2)_{10}$	12.75
9 „	$C_{24}H_{31}O_{11}(N O_2)_9$	11.97
8 „	$C_{24}H_{32}O_{12}(N O_2)_8$	11.11
7 „	$C_{24}H_{33}O_{13}(N O_2)_7$	10.18
6 „	$C_{24}H_{34}O_{14}(N O_2)_6$	9.13
5 „	$C_{24}H_{35}O_{15}(N O_2)_5$	8.32
4 „	$C_{24}H_{36}O_{16}(N O_2)_4$	7.65

2. 棉火藥之製法 強棉藥製造時，大體所用之混酸，水分在 10% 以內，硝酸約 12—27%，硫酸約 60—70%，硝化溫度在 5—26° 之間。硝化裝置不一，普通所用者為湯姆孫式之置換硝化器。硝化之方法，如第 229 頁所述，一炗器製硝化器，其下 A 部，盛以混酸，取精製之乾棉。由上部逐漸投入。俟加入一定量後，則載以有孔板，由配水槽 B，流入 5—8° 之冷水，使於酸之表面積為薄層，以防硝煙發散，然後罩以鋁蓋，靜置 2—2.5 小時而使之硝化。次啓排酸孔，令廢酸流出，同時開放 B 管，使水緩緩流入以補充之。補充時之速度與棉火藥之性質有關，普通以 3 小時為準。補充已畢，乃自 B 流入多量

之水以沖洗之。經充分洗滌後移入煮洗槽中，滿盛以水，而後噴入蒸汽以煮之。每隔數小時換水一次，約數次後取出，用細斷機截斷，再經精洗濾過，而後用離心分離器以除去水分，則得含水約 30% 之溼棉火藥。此溼棉火藥應需用之目的而適當收溼或乾燥之。

弱棉藥之含氮量為 10.20—12.75% 相當於 8 及 9 硝酸纖維素。弱棉藥之主要用途為火藥、賽璐珞、軟片、噴漆等，因用途不同，所需性質亦異。

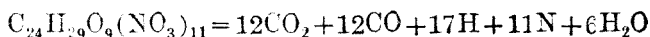
製無煙火藥用者，以硝化度高者為佳，其中雖混生若干強棉藥亦可。是以所用混酸為水分 17—18%，硝酸 24—27%，硫酸 55—60%，製法與強棉藥同，惟硝化溫度較低。

製賽璐珞、軟片、噴漆等者須易溶於溶劑，而製品須無色透明，故所用混酸，水分達 18% 以上，硝化溫度約 40° 或更過之，硝化時間約 1 小時。

3. 棉火藥之性質 如前述，弱棉藥可溶於醚與酒精(2:1)之混液而強棉藥則否。故前者又稱為可溶性棉火藥，後者又稱為不溶性棉火藥。但此兩種棉火藥皆不溶於水、沸水、酒精、醚中，但皆易溶於丙酮、醋酸酯，硝基苯中。

純粹者無味無臭，且無酸性。又幾無吸溼性，故不因水分而變質。於空氣中點以火，則緩緩燃燒，不生爆發。然於密閉器內燃燒，則急劇而整齊，且甚少生煙與焰。發射力遠較黑色火藥為大，對衝擊、摩擦等較為遲鈍。強棉藥之爆發生成物中僅有灰分 0.2%，餘悉化為氣體。其生成氣體之組成，於空氣中燃燒時與於密閉器內爆轟時不同，

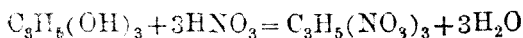
且在密閉器內，又因填裝比重之大小而異，若填裝比重大，則近似次式。



強弱兩棉藥之主要用途為製造發射用之無煙火藥。

### 第四章 硝化甘油 $C_3H_5(NO_3)_3$

1. 硝化甘油 甘油與濃硝酸及濃硫酸之混酸相作用，則得硝化甘油。



混酸之比率及甘油與混酸之比率

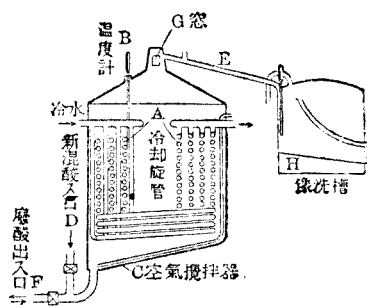
甘	油	100 分
混酸	HNO <sub>3</sub>	40%
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	60%
	H <sub>2</sub> O	1%
		600 至 650 分

此時所用之硫酸，一以收溼，一以使所生之硝化甘油分離。硝化甘油於硝酸與硫酸中俱能溶解，惟不能溶於此兩者適當比率之混酸中。故混酸之比率及用量與收穫量有關。

2. 硝化甘油之製造 下圖為南油(Nathan)式硝化分離器，全體由鉛製成。圖中桶內裝有冷卻管A、溫度計B及壓縮空氣攪拌器C。開活塞D，以混酸注入硝化器，於冷卻管A中，通以10—20°之冷鹽水而使混酸冷卻，次令甘油自E部噴入，散為霧狀。此時反應發

熱，溫度升高，於  $17-18^{\circ}$  間硝化。若溫度達  $20^{\circ}$  以上，則停止送入甘油，而通以充量之壓縮空氣及冷鹽水，同時攪拌之使冷。

如溫度猶不因此而減，仍繼續上昇，超過  $23^{\circ}$  時，則啓排出管之活塞 F，令流入安全槽中，同時職工避於屋外，以防不測。進行順利，

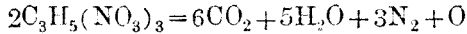


第一五二圖 兩油式硝化器

不生窒礙時，則 30—60 分鐘內，即完全硝化，硝化後啓活塞 F，自底部通入廢酸，使內容物上浮，至達玻璃窗 G，乃靜置之。此時硝化甘油漸次分離，達一定量時，再自底部通入廢酸，使硝化甘油浮溢而出，經通道 E，入貯冷水之預洗器 H，由空氣攪拌而反覆洗滌之。由是酸分盡除後，更以  $40^{\circ}$  之溫水及 1—2% 之蘇打液洗滌，最後通過燒鹽與法蘭絨層而濾過之，則雜質為絨層所阻，而水分被燒鹽所吸收，遂得透明之硝化甘油。

3. 硝化甘油之性質 純粹之硝化甘油為無色透明之油狀液體，工業品常呈淡黃色。無臭、帶甘味，有猛毒，其蒸汽觸於鼻口或細瀆着於皮膚則發熱、頭痛而呈中毒症狀。幾不溶於水，但能溶於酒精、苯、醚、三氯甲烷，尤易溶於甲醇。

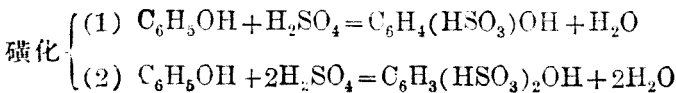
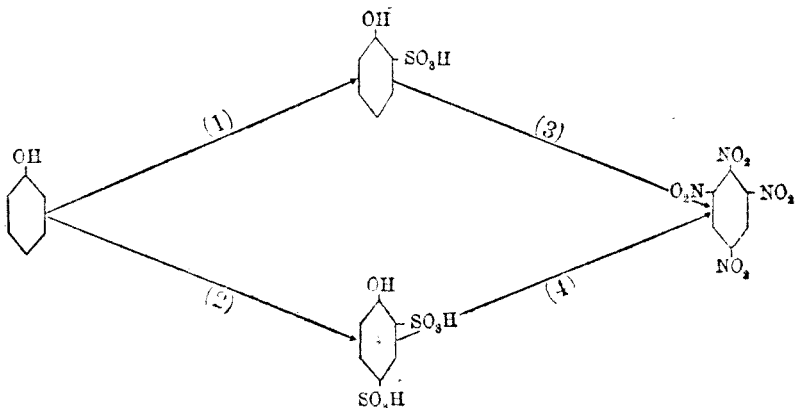
比重為 1.599 ( $15^{\circ}$ )，不甚易燃燒，以點火之火柴急插於其中則熄滅。取少量之硝化甘油而點以火，則逐次由表面燃燒，狀如酒精。若取多量而點以火，則熱蓄積，至於高溫，乃起爆發。



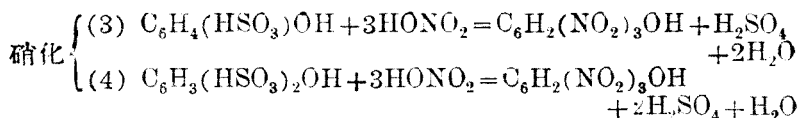
自 1866 年諾貝爾氏發明以硝化甘油製為代拉買特 (dynamite) 以來,已 70 年,仍不失其為優良之火藥,今稱盛用之。硝化甘油爆發時,每 1 仟克發 1750 仟卡之熱量,爆速每秒達 8000 米以上。多用為破壞用火藥。又混以棉火藥後亦可用為發射藥。

## 第五章 苦味酸 $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$

1. 苦味酸 (picric acid) 略溫暖之石炭酸中,法以硝酸,則直接硝化而成苦味酸(三硝基酚 Trinitro-phenol),其反應過烈,常伴氧化作用生焦油物質與草酸等,故今日多用間接硝化法,即先使石炭酸磺化後再使之硝化,其反應如次。







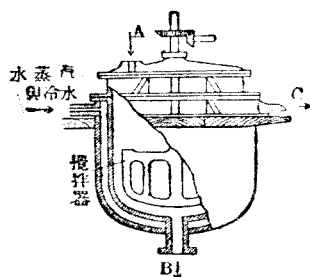
是以製造苦味酸時之操作必分為二段，先使石炭酸與硫酸作用，然後再與硝酸作用。

## 2. 苦味酸之製法

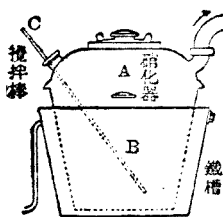
(一) 磺化 取鍍鉛鐵器或磁瑯鐵器，盛以石炭酸，外套中送入水蒸汽，約保溫於  $40^\circ$ ，使石炭酸熔融。次以四倍於石炭酸量之濃硫酸，逐漸少量加於其中，同時不絕攪拌。

此時反應發熱，溫度上昇，故外套中須通入冷水，使溫度常保於  $40^\circ$  附近。硫酸自注入  $\frac{1}{3}$  後，其餘之  $\frac{2}{3}$  可一次注入，再熱之至  $100^\circ$ ，使之完全磺化。

(二) 硝化 硝化器用瓦製之壺，固定於鐵槽中，其間隙內環流冷水或蒸汽以調節溫度。硝化器內盛 4—4.5 倍於石炭酸之濃硝酸，以磺化後之石炭酸逐漸少量加入，一方不絕攪拌之。此時反應發熱，溫度上昇，須通冷水於槽中，使內容物保溫於  $40^\circ$  左右。自硝酸全部注入後，乃通以蒸汽，徐徐熱之，約達  $100^\circ$ ，使內容物完全硝化。



第一五三圖 磺化器



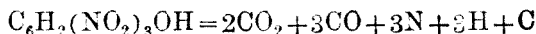
第一五四圖 硝化器

3. 苦味酸之性質 苦味酸為黃色有光輝之長扁針狀晶體，味

苦、有毒。晶體比重為 1.81, 然經熔融急冷而凝固比重最大為 1.69。

苦味酸稍稍溶於冷水, 易溶於醚、酒精及苯中。能與蛋白質相結合, 故昔多用為絲與羊毛之黃色染料。

苦味酸之發火溫度為 300—310°, 於大氣中燃燒不速, 但用雷汞誘之轟爆時, 則每秒呈 7100 米之爆速。轟爆不完全時發生黃煙, 轟爆完全時, 因氧少, 故碳遊離而成黑煙。



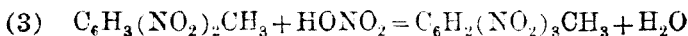
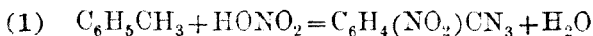
對衝擊、摩擦等機械作用, 較為遲鈍, 因其化學性安定, 故耐保存及貯藏, 然其中含  $-\text{O}\cdot\text{H}$  而呈酸性, 若與鉛、錫、銅等金屬與白堊、油漆等相接觸, 則生易於爆發之苦味酸鹽, 是其缺點。苦味酸中如加以少量膠棉而壓縮或熔融之, 然後外包以紙, 使不與彈壁直接接觸, 則較為安全。

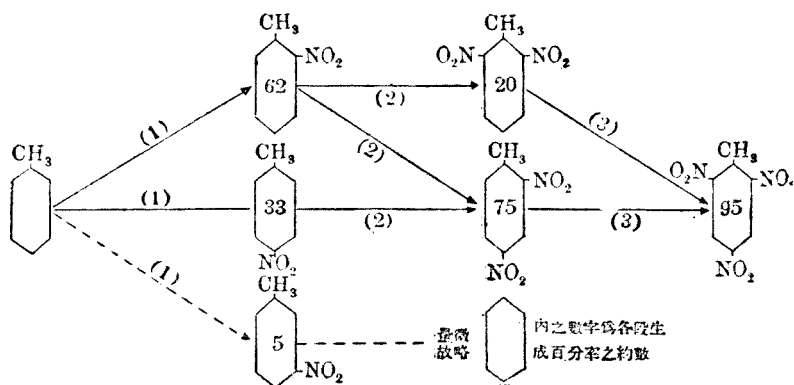
## 第六章 三硝基甲苯

T.N.T.  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{CH}_3$

1. 三硝基甲苯 三硝基甲苯 (Trinitro-toluene) 之大規模製造時, 由甲苯出發, 常分為三段操作。第一段製成一硝基甲苯, 第二段製成二硝基甲苯, 第三段始成三硝基甲苯。

其製造時之反應如次:





## 2. 三硝基甲苯之製法

(一)一硝基甲苯  $C_6H_4(NO_2)CH_3$  所用之硝化器與石炭酸之磺化器相似,其中盛以甲苯而以三倍量之混酸(硫酸:硝酸=137:93)逐漸注加其中,並不絕攪拌。反應漸進,則發熱而溫度上昇,此時外套中通以冷水,保溫於  $30^\circ$  以下。俟混酸全部注入後,乃通入蒸氣,以代冷水,約熱至  $80^\circ$ ,使內容物完全硝化。

(二)二硝基甲苯  $C_6H_3(NO_2)_2CH_3$  上述硝化而成之一硝基甲苯因較混酸為輕,故混於表面,此時開底部活塞,流去廢液,而於此一硝基甲苯中,逐加 2.5 倍量之混酸(硫酸:硝酸=150:70)。此時通以冷水,保溫於  $60-65^\circ$  間。混酸全部注入後,乃通入蒸汽,以代冷水,使內容物熱至  $80^\circ$  而完全硝化。硝化既畢,約冷至  $60^\circ$ ,則二硝基甲苯成液狀分離,浮於液面,乃開底部活塞,流出廢酸。二硝基甲苯可用為其他爆發物之添加劑,尤多用於礦山爆破藥。

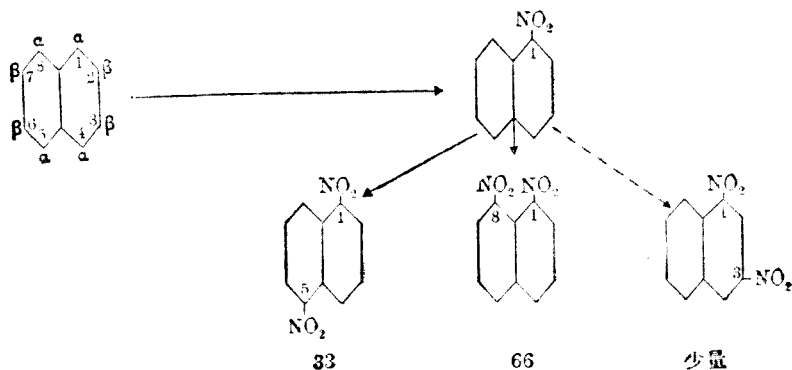
(三)三硝基甲苯  $C_6H_2(NO_2)_3CH_3$  置二硝基甲苯於硝化器內

而以約 4 倍量之硫酸，一次注加其中，此時一方攪拌，一方通蒸汽於外套中，約熱至  $80^{\circ}$ ，則二硝基甲苯溶解於硫酸中。次以約當其  $\frac{1}{3}$  量之硝酸，一次注加其中，而後熱之。至  $90-100^{\circ}$  間，則激起反應，生三硝基甲苯而浮於液面。反應既畢，加水沖淡之，則三硝基甲苯析為晶體。此時開底部活塞，流出廢液而分取之。

3. 三硝基甲苯之性質 三硝基甲苯為淡黃褐色之晶體，比重 1.66，熔點  $81.5^{\circ}$ ，其經鑄造者比重為 1.59。燃點為  $295-300^{\circ}$ ，衝擊感度較苦味酸為鈍，故適於截斷切削穿孔等作業。又與苦味酸異者，即其中無  $-O\cdot H$  基，故雖與重金屬等直接接觸亦不生危險之金屬鹽，故可直接灌入彈丸中。用為炸藥最佳，日本稱之為茶褐藥，德國稱之為 Trotyl，美國稱之為 T.N.T.，法國稱之為屈利脫。

## 第七章 硝基萘

1. 硝基萘(Nitro-naphthalene) 萘頗易硝化，故能代入硝基一個至四個。作為爆藥用者，多為一硝基及二硝基二種。



萘經濃硝酸及濃硫酸之混酸處理，則生一硝基萘。一硝基萘中更以硝基取代之，則生 1.5 二硝基萘及 1.8 二硝基萘。

2. 一硝基萘  $C_{10}H_7(NO_2)$  之製法 所用之硝化器與製苦味酸者相同，器內盛濃硫酸 100 分，硝酸 80 分而成之混酸，一方攪拌之，一方以粉狀萘 100 分逐漸投入其中，然後保溫於 70 度約經 6 小時，則熔融之一硝基萘分離而出。除去混酸，分取一硝基萘，而以熱水洗滌之。

一硝基萘於常溫為固態，熔點為  $61^\circ$ ，可溶於苯與醚中。用為硝酸銨爆藥之銳感劑。

3. 二硝基萘  $C_{10}H_6(NO_2)_2$  之製法 一硝基萘 100 分溶於濃硫酸 600 分中，俟逐漸冷卻時，徐徐添加硝酸 52 分，濃硫酸 260 分而成之混酸，及全部加入後，使保溫於  $80-90^\circ$  間，則得 1.5 及 1.8 二硝基萘。反應既畢，冷之至  $20^\circ$ ，則 1.5 二硝基萘，析為晶體。濾取後，復注冷水於母液中，則生 1.8 二硝基萘之沉澱。

1.5 二硝基萘之熔點為  $170^\circ$ ，1.8 二硝基萘之熔點為  $217^\circ$ ，如前節所述，可利用其溶解點之差而完全分離之，然兩者之混合物不必分離，還可用為硝酸銨爆藥之銳感劑及燃燒分。

## 第八章 硝酸鹽

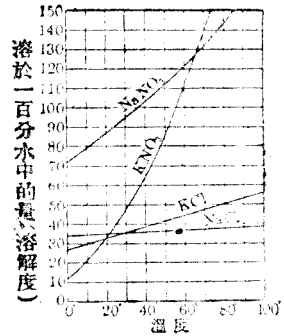
1. 硝酸鹽 用於火藥之硝酸鹽為硝石與硝酸銨兩者，使用時，俱混以他物。

2. 硝石 硝石 (salt-peter) 天產於熱帶住民部落之土壤表面。

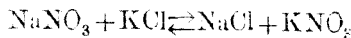
印度、錫蘭、伊朗、埃及、亞刺伯等爲其著名產地。其成因爲含可溶性鉀鹽之土壤中所蕃生之微生物，使含氮有機物分解，生成硝酸鉀，當土壤中水分蒸發時，漸被吸起，至於地表，堆積成層。故時時抓取浮面土壤，用沸水浸出之，加以碳酸鉀或木灰，則生碳酸鈣之沉澱，濾去後，冷卻其濾液，則得硝石之晶體。

然天產之硝石量少，故今多由次述二法以製之。

(一)智利硝石藉氯化鉀而起雙分解之法 智利硝石中，加以氯化鉀，則起雙分解，生食鹽與硝石，達化學平衡狀態時，有四鹽共存。

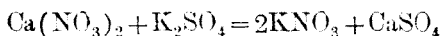


第一五五圖 四鹽之溶解度曲線



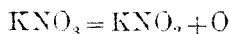
此混合溶液，熱至 100°，水分漸漸蒸發，溶液愈變濃縮，則於高溫時，溶解度最小之食鹽，先析爲晶體。次除去食鹽，而化學平衡自左向右進，硝石之量漸增。至 Na<sup>+</sup> 及 Cl<sup>-</sup> 之濃度儘量減小時，乃冷卻其溶液，則僅硝石析爲晶體而出。由此而得之硝石，含食鹽等雜質，須再溶於沸水，攪拌而冷卻之，則得近於純粹之硝石。

(二)硝酸鈣藉硫酸鉀而起雙分解之法 用哈柏法取留空中之氮以製氨，復用俄斯脫發爾特法氧化之使成硝酸，此硝酸吸收石灰而成硝酸鈣，法見前述，茲不復贅。由此而得之硝酸鈣與硫酸鉀相作用，則得硝石。



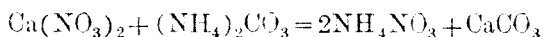
此硝石取由空中氮製成之硝酸爲原料，故品質較優，價格亦廉。亦稱爲新德國硝石。

硝石爲無色之柱狀晶體，赤熱之則生氧而成亞硝酸鉀。故爲強氧化劑。



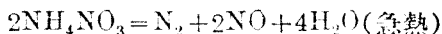
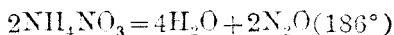
古來黑色火藥、燄火中所以加硝石者，卽利用其此種性質。

3. 硝酸銨 硝酸鈣中加以碳酸銨，生不溶性之碳酸鈣，濾去後蒸發其濾液，則析出硝酸銨(ammonium nitrate)之晶體。



近時合成硝酸工業發達以來，多取合成硝酸，半貯器中，於底部保持 0.5—1 氣壓之恆壓而送入氨，則成硝酸銨之溶液，此溶液經真空蒸餾，則析出白色微細之硝酸銨晶體。

硝酸銨爲無色之晶體，熔點 170°，於 186° 卽分解而生水與一氧化二氮。若急熱之則爆發，生氮、水與一氧化氮。



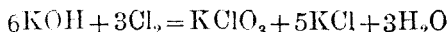
用爲火藥，不生灰分，但易於潮解，是其缺點。主用製安全爆藥。

## 第九章 氯酸鹽及過氯酸鹽

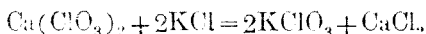
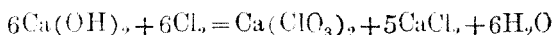
氯酸鹽及過氯酸鹽皆含多量之氧。其中用製火藥者爲氯酸鉀、過氯酸鉀及過氯酸銨等。

### 1. 氯酸鉀之製法 氯酸鉀之製法有下述三種。

(一)化學法 通氯於 KOH 之熱溶液中而得。然用此法時，有  $\frac{5}{6}$  之 KOH 成爲 KCl，故不經濟。



然利用廉價之熟石灰乳使與氯相作用，則生氯酸鈣  $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ ，其中加以 KCl，則生氯酸鉀  $\text{KClO}_3$ 。此法較爲經濟。

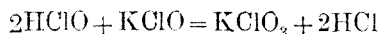
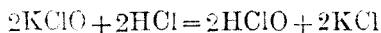


此時冷卻最後所得之溶液，則因氯酸鉀之溶解度遠較 KCl 及  $\text{CaCl}_2$  爲小，故先析爲晶體。

(二)電解法 KCl 之濃溶液中插以鉑或鉑網爲陽極，插以鐵板爲陰極，極間不用隔膜，隨即通以電流，則陽極生  $\text{Cl}_2$ ，陰極生  $\text{KOH}$ ，此兩者反應，即成次氯酸鉀  $\text{KClO}$

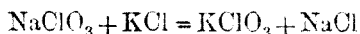


今此溶液中加以鹽酸，使保持弱酸性，則生次氯酸  $\text{HClO}$ ，次氯酸與他部之  $\text{KClO}$  相作用，則成  $\text{KClO}_3$ 。



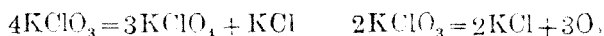
而  $\text{KClO}_3$  之溶解度較 KCl 爲小，故冷卻之則  $\text{KClO}_3$  析爲晶體。

(三)間接法 以食鹽溶液代 KCl 而電解之，得氯酸鈉  $\text{NaClO}_3$ 。 $\text{NaClO}_3$  之水溶液中加以 KCl 而起雙分解，則生  $\text{KClO}_3$ 。

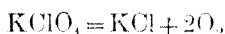




2. 氯酸鉀之性質  $\text{KClO}_3$  爲單斜晶系之白色晶體，熔點爲  $357^\circ$ 。於低溫時溶解度小，但溫度上昇，則溶解度劇增。（ $20^\circ$  爲 7.1， $100^\circ$  爲 56）。 $\text{KClO}_3$  經熱至  $357^\circ$  而熔融，若溫度更高，則一部分解生氧，大部成爲過氯酸鉀  $\text{KClO}_4$ 。



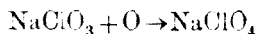
溫度更高，熱至  $445^\circ$ ，則完全分解生氧。



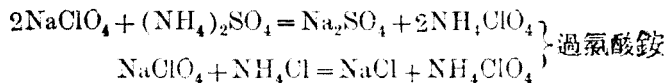
若其中預加  $\frac{1}{4}$  量之二氧化錳  $\text{MnO}_2$  而熱之，則於  $150^\circ$  以下即完全分解，生氧而成  $\text{KCl}$ 。

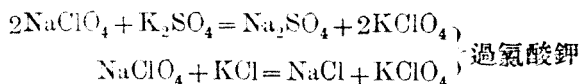
$\text{KClO}_3$  中加以炭、硫黃、硫化物、松脂、砂糖等可燃性物質而混合之，則成猛烈之爆發物。然過於銳敏，不惟製造時危險，且使用時稍一不慎，易生不測，故氯酸鹽爆破藥於日本禁止使用。但  $\text{KClO}_3$  加於二硝基甲苯  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{CH}_3$  中及加於一硝基萘  $\text{C}_{10}\text{H}_7(\text{NO}_2)$  中，則成軍用爆破藥，日人稱前者爲氯斗藥，稱後者爲氯那藥。 $\text{KClO}_3$  除此以外，又用製燄火、火柴等。

3. 過氯酸銨、過氯酸鉀之製法 食鹽溶液經電解則生氯酸鈉  $\text{NaClO}_3$ ，氯酸鈉更經電解氧化，則得過氯酸鈉。



過氯酸鈉亦富潮解性，不宜用爲火藥，故加以銨鹽或鉀鹽使起變分解，以製過氯酸銨  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ ，過氯酸鉀  $\text{KClO}_4$  而用之。





過氯酸鉀

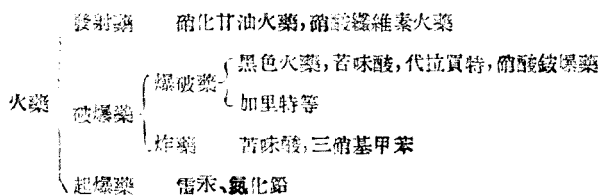
又  $\text{KClO}_4$  可由  $\text{KClO}_3$  經電解氧化而直接製成。

4. 過氯酸銨、過氯酸鉀之性質  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  爲有雙折射性之斜方晶系晶體。比重 1.88, 於  $18^\circ$  之水 100 克中可溶解 21.07 克, 熱至  $145-150^\circ$  間, 則徐徐分解, 達  $180^\circ$  時, 則爆發分解。

$\text{KClO}_4$  爲無色之斜方晶系晶體, 比重 2.52, 於  $25^\circ$  之水 100 克中能溶解 1.96 克, 純粹之  $\text{KClO}_4$ , 不含催化劑時, 置於石英燒瓶中, 熱至  $480^\circ$  始分解, 若其中含微量之氧化鐵、銅、鎳、三氧化錒、氫氧化鉀等時, 則被催化, 而分解顯然加速。

## 第十章 火藥依用途之分類

依火藥之用途可分類如次。



### 第一節 發射藥

火藥之填於藥莖用以發射彈丸者稱爲發射藥。發射藥必須具備下列條件, 即破壞力小, 發射力大, 易於點火, 燃燒整齊, 藥性安定, 雖久貯不變, 發射時無煙, 且閃光少而爆音弱, 又不可腐蝕或燒蝕火

器等是。

發射藥昔日多用黑色火藥、褐色火藥等，自無煙火藥發明以來，用之者已絕少，惟利其硝煙濛濛，頗壯威勢，故用爲祝砲發射之空放火藥，或於鄉僻之處用爲獵用火藥而已。

今日所用之發射藥有硝酸纖維素火藥及硝化甘油火藥兩種。

1. **硝酸纖維素火藥** 硝酸纖維素火藥爲強棉藥約70%與弱棉藥約30%之混合物中加以約2%之二苯胺(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>NH用爲安定劑，然後滴加酒精與醚之混液，充分攪拌捏和，成爲膠狀，乃置於延壓機下，展成板狀，再用截斷機斷之成爲帶狀或片狀。經截斷者，猶含40%之溶劑，須平鋪於乾燥室之棚上，通以暖空氣，於40—45°間使之乾燥後卽成。

日本陸軍之無煙火藥，法國之B火藥，德國之陸軍用無煙火藥，美國俄國之正羅膠棉火藥等俱屬此類。

2. **硝化甘油火藥** 以硝化棉及硝化甘油爲主成分之無煙火藥，可大別爲次述三種。第一爲溶棉火藥，用膠化溶劑如丙酮或醚與酒精等。第二爲膠棉火藥，不用溶劑，僅用硝化甘油膠化而成。第三爲無溶劑火藥，用生脫拉利脫等不揮發溶劑。

(一)**溶棉火藥** 溶棉火藥爲阿貝爾氏(Abel)所發明，爲強棉藥(N=13.15%)，硝化甘油及石油漿(粗製凡士林)之混合物中，加丙酮捏練，壓爲帶狀，經乾燥而成，斯爲溶棉火藥一號。於南非戰爭(1899—1901)時盛用之，然其中含硝化甘油多，故燃燒溫度高，易於侵蝕砲腔，後設法減少硝化甘油之量，使適用於大口徑之砲，斯爲溶棉火藥

M. D.

溶棉火藥之組成

	強 棉 藥	硝化甘油	石 油 漿
溶棉火藥一號	37	58	5
溶棉火藥M.D.	65	30	5

(二)膠棉火藥 膠棉火藥為諾貝爾(Nobel)氏所發明,利用硝化甘油溶解弱棉藥而成。法取含氮量 12% 之弱棉藥 1 分,加溫水 20 分,一方藉壓搾空氣攪拌之,一方注入硝化甘油 1 分。此時弱棉藥與硝化甘油於溫水中混成粥狀。次以水壓機除其大部水分。由此而得之藥餅通過熱至 80° 之轆轤間,則充分膠化,同時乾燥。

膠棉火藥之組成

硝化甘油	弱 棉 藥	二 苯 胺
50	50	1

(三)無溶劑火藥 無煙火藥製造時加醚、酒精、丙酮等溶劑,於形成之後,又須揮發除去之。此時揮發之溶劑,雖能收回,但僅得其半,餘多氣化而去,且乾燥時另需設備,更費時間。又此等溶劑,雖經乾燥,亦難盡除,必多少殘留於火藥中,於貯藏時逐漸揮發,而藥力因之衰退。因此不用此等溶劑,而用火藥形成後所餘之膠化劑,與火藥摻合而成。由此法所製之火藥,稱為無溶劑火藥。

此法所用之膠化劑為樟腦、烏拉坦(Urethane, 氨基甲酸乙酯)、

無溶劑火藥之組成

強 弱 棉 藥	硝 化 甘 油	生 脫 拉 利 脫
63	30	7

生脫拉利脫等，普通用生脫拉利脫  $\text{CO}\left(\text{N}\left\langle\begin{array}{c} \text{H}_4 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}\right.\right)_2$  者最多。世界大戰中德國盛用此法以製無溶劑立方火藥，其組成如上表。

法取此等混合物逐漸投入滿貯熱水之槽中，藉壓縮空氣攪拌之，使漸凝固。凝固後取出，搾去其水，然後於熱至  $90^\circ$  之軋軋間通過數次，使之膠化且除其水分。次置於壓伸機下壓成帶狀或管狀，或置於壓延機下，展成板狀，而後切成立方形。

## 第二節 爆破藥

軍事、礦山、土木、農業等工程，於城堡、橋梁、岩石、土壤、樹木等之破壞或採掘時所用之火藥稱為**爆破藥**。爆破藥以破壞力大而對衝擊、摩擦等之感應遲鈍者為佳。

黑色火藥、苦味酸、代拉買特、硝酸鉍爆藥、加里特、液態空氣等是其主要者。

1. **黑色火藥** 昔為重要之爆破藥，今則自他種強力爆破藥發明已來，用之者已少。惟利其價廉，於爆藥不需過強時，如掘礦採石等時猶用之。

2. **苦味酸** 苦味酸藥性安定，經久不變，且爆破力強，軍事上多用品，至於工業上，一因其價昂，一因其生有害之一氧化碳並發多量

之煙，故鮮用之。苦味酸之粉末中加以棉膠等黏結劑而壓縮之，使成立方形或圓筒形，然後外包以紙，裝入白鐵罐中而用之。其經鑄造者，比重大，質緻密，故感應鈍，於抵抗較少之處，不克完全爆轟，故普通用其壓縮者。

3. 代拉買特 代拉買特為諾貝爾氏所發明，有混合代拉買特與膠質代拉買特兩種。

一號代拉買特之組成

	鶴 印	龜 印
硝 化 甘 油	70	75
矽 藻 土	30	25

(一)混合代拉買特 混合代拉買特為硝化甘油吸收於矽藻土等不活性吸收劑或吸收於硝石、智利硝石、硫黃、木粉等活性吸收劑而成。前者稱為一號代拉買特（日本之鶴印龜印），後者稱為直代拉買特（Straight dynamite）（日本之鷹印）。

直代拉買特之組成

直 代 拉 買 特	甲	乙
硝 化 甘 油	40	60
木 粉	15	16
智 利 硝 石	44	23
碳 酸 鈣	1	1

(二)膠質代拉買特 膠質代拉買特為硝化甘油中加以少量弱棉藥,置於鉛鍋中,於  $45^{\circ}$  間,保溫 1 小時,同時攪拌膠化而成,日本之松印即是。然其性過猛,故或加以硝石、木粉等以稍緩和之,是稱為給利格那脫(Gelignito)。此相當於日本之竹印、櫻印。

日本製膠質代拉買特之組成

	松 印	竹 印	櫻 印
硝 化 甘 油	93	7)	56
弱 棉 藥	8	5.5	2
硝 石	—	15.5	34
木 粉	—	5	8

4. 硝酸銨爆藥 炭坑內常擴散甲烷等引火物,或浮遊炭塵等易燃物,故若用普通爆藥,每生不測。是以炭坑用之爆藥以爆發溫度較低,不致使甲烷着火者為宜。甲烷與空氣之混合氣體,於  $650^{\circ}$  發火,惟發火時間,約需 10 秒。然爆藥之爆轟,一瞬即過,故實際上爆溫雖達  $2200^{\circ}$  以上,亦無危險。爆藥之內,硝酸銨之爆溫較低,約  $1120^{\circ}$ 。由是用此為主劑,加以 5—15% 之三硝基甲苯,4—10% 之二硝基苯,或和以 4% 之硝化甘油,並混以少量食鹽為消焰劑,即成硝酸銨爆藥或稱安全爆藥 供炭坑用。

硝酸銨代拉買特係硝酸銨中加以硝化甘油及弱棉藥混成之漿,並混以減熱消焰劑如食鹽、草酸銨或硼砂,全體捏和後包裝而成。

5. 過氯酸銨爆藥(加里特) 由過氯酸銨、矽鐵、木粉、石油漿、

等配合而成。其主劑過氯酸鉍，無吸溼性，且不含金屬，故能生多量氣體，爆發力強，價格亦廉，然爆發之際，發有刺激性之氣，故不適於隧道及坑內作業。近來為減少其所生之氣，而加以過氯酸鉀，並為消其火焰而加以硫酸鎂，由是亦可用於坑內。

過氯酸鉍爆藥之組成

名 稱	黑	紫
過 氯 酸 鉍	75	84
砂 鐵	16	12
木 粉	6	2
石 油 漿	3	2

6. 液態空氣爆藥 液態空氣可用為炭坑、礦山、隧道工事之爆破藥。法取木炭粉、石炭粉、木粉、萘等可燃劑，單獨或混和後，裝於布袋或紙筒中，然後用真空浸漬器使吸收四倍於可燃劑之液態空氣（含氧95%以上者），使用時裝以雷管，填設於使用場所而點以火。其爆破力與弱代拉買特相仿，然點火必須在填設後六分鐘以內，且爆發生一氧化碳，故僅用於特殊場所。

### 第三節 炸藥

火藥之填充於砲彈、投下彈、地雷、魚雷等內部，用以起炸裂作用者稱為炸藥。炸藥以猛力特大而性甚安定者為宜。以前用黑色火藥、棉火藥等，今則多用苦味酸、三硝基甲苯等。



1. **苦味酸** 苦味酸用爲炸藥時，爲使遲鈍起見，故壓縮之或鑄造之。壓縮者爲以相當於苦味酸量 3—5% 之弱棉藥，溶於醚、酒精中使成爲膠狀，加於苦味酸中，充分混和後，壓爲塊狀即成。鑄造者用 150° 之石蠟液使苦味酸熔融，而後鑄入紙包而成。鑄造苦味酸較之壓縮苦味酸，質緻密而比重大，故用爲炸藥者，以鑄造苦味酸爲佳。其所以包紙者，已如前述，即防止與彈壁接觸，使不致生危險之苦味酸鹽故也。

2. **三硝基甲苯** 三硝基甲苯之猛力雖次於苦味酸，然較之苦味酸更爲鈍感，且無酸性，能直接裝填於彈腔中。用爲炸藥者亦有壓縮者與鑄造者兩種。

**壓縮三硝基甲苯**爲粉末狀之三硝基甲苯，置於型中，用水壓機壓縮之而成，可直接填裝於彈丸內。

**鑄造三硝基甲苯**爲三硝基甲苯置於有外套之熔融鍋中，通蒸汽於外套內，使之熔融後，鑄入彈丸中。

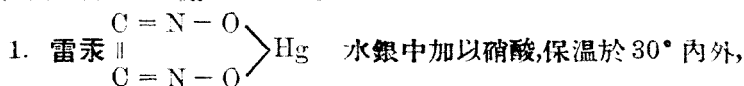
3. **代用爆藥** 苦味酸與三硝基甲苯爲最優良之炸藥，當世界大戰時，銷量過多，供給遂感不足，乃取硝酸銨爲主劑，加以種種鈍感劑，用爲代用炸藥。

英國、美國取硝酸銨 40% 或 80%，加以三硝基甲苯 60% 或 20% 作爲代用炸藥，稱爲阿馬托爾(Amatol)。

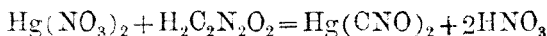
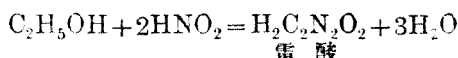
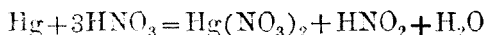
法國、比利時取硝酸銨 87.5%，加以二硝基萘 12.5% 而成，稱爲希納潭利脫(Schneiderite)。日本陸軍之硝斗藥屬於前者，硝那藥屬於後者。

## 第四節 起爆藥

稍受衝擊，或經點火，即易爆發，生極大之爆發波動，與火藥以機械的衝突作用而使之爆發者，稱為起爆藥。起爆藥之種類不一，今日供實用者為雷汞與氯化鉛兩種。

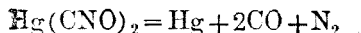


使之溶解後，注入酒精中而放置之，則反應而發熱。反應漸進，溫度達  $80-85^\circ$  時則發散濃厚之白煙，同時生淡黃白色之晶體。此即為雷汞。其所起之反應如次。



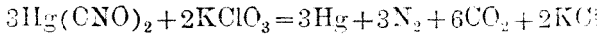
反應完成後，除酸加水，洗滌 2-3 次，以金屬布濾過，再用水洗之。

純粹之雷汞為淡黃白色之晶體，於冷水中幾不溶解，於沸水中能溶解  $\frac{1}{130}$ 。有猛毒，稍受打擊，或經點火，則定起爆發。其分解式如次。



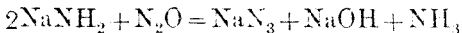
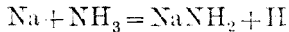
此時所生之水銀蒸汽密度甚大，有多量之動能 ( $\frac{1}{2}mv^2$ )，用為發射藥、爆發藥、炸藥等之起爆藥。雷汞雷管或單用雷汞，或雷汞中混以  $\text{KClO}_3$  而成，所加  $\text{KClO}_3$  之比率，若適能使雷汞中之碳完全氧化，

則其能最大。

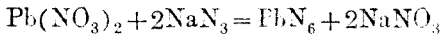


即理論上由雷汞 77.7% 與  $\text{KClO}_3$  22.3% 混合而成者，效力最強。通常加  $\text{KClO}_3$  約 20%。

2. 氮化鉛  $\text{N}_3-\text{Pb}-\text{N}_3$  金屬鈉約熱至  $350^\circ$ ，通以乾燥之氨，而生成鈉胺  $\text{NaNH}_2$ 。鈉胺於  $300^\circ$  時通以一氧化二氮，則成三氮化鈉  $\text{NaN}_3$ 。



其中加以硝酸，以中和  $\text{NaOH}$ ，而後投入硝酸鉛  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ，則生氮化鉛之沉澱。



氮化鉛為白色小品體，較雷汞之感應略為遲鈍，然其晶體大者，感應銳敏。不若雷汞於低溫加熱時之易於分解，燃點亦頗準確。為  $320-330^\circ$ 。然其晶粒，大小不齊，是其缺點。

## 第十一章 槍彈與砲彈

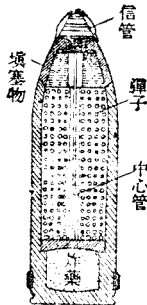
1. 槍彈 槍彈通常為硬鉛製成之彈身包以白銅或軟鋼製成之被甲而成。如圖示裝於藥筒之上。藥筒為填塞發射藥之藥莢與填塞起爆藥之雷管合成。雷管經打擊，則起爆藥爆發，使發射藥着火，彈丸遂飛射而出。

2. 砲彈 砲彈因目標之種類，狀態而分為三種。

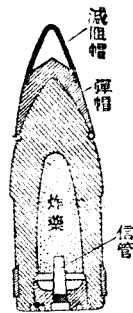
(一)以殺傷效力為主目的之砲彈 彈肉薄，炸藥量小，而容納之彈丸多。榴散彈即屬於此種。如圖示，彈體由鋼製成，頭部裝信管，後部設炸藥室，其內填充炸藥。發射後，則由頭部信管之作用而起延期之爆發，彈體不破，而彈丸四散。



第一五六圖  
槍彈



第一五七圖  
榴散彈



第一五八圖  
破甲彈



第一五九圖  
榴彈

(二)以破壞效力為主目的之砲彈 破甲彈即屬此種。如圖示，彈體由鋼製成，彈肉厚、頭部尖，裝有強固之彈帽。腔內充以少量之炸藥，彈底裝著發信管，使進擊於標的後，能得預期之破壞效力。

(三)以殺傷、破壞兩效力為目的之砲彈 彈體由鋼或鋼性銑造成，彈肉較前者稍薄，腔內填充多量之炸藥，彈頭設有信管。突擊於目標後，信管發動，立起爆轟，由破片與炸藥之爆破力而能殺傷人畜或毀壞障礙物等。

3. 毒氣彈 其構造與榴彈相同，主目的在發揮毒氣作用，故不計及破片效力。又有兼藉毒氣與破片兩者之作用，以殺害人畜者，稱為毒氣榴彈。



## 第十三篇 毒氣及煙

### 第一章 毒氣

1. 毒氣 用於戰爭之化學材料，除火藥類外，其餘毒氣、發煙劑、燒夷劑、火焰拋射劑等，總稱為化學兵器。

毒氣為化學兵器之一部，為用以傷害人畜或用以殺蟲、防身等用之毒質。今日供實用之毒氣內，於常溫成氣態者極少，多數成液態或固態，稱為毒氣，似非適當，然實際使用時，液體化為蒸汽，固體散為灰塵，狀如氣體，故云。

2. 沿革 世界大戰時，於1915年4月22日午後5時，德軍在距依浦爾正面約6千米之陣地，以140公噸之液態氯，乘2—3米之風速，向聯軍放射，因事出意外，死傷甚衆，計是役聯軍死者5000名，中毒者10000名，虜獲者5000名，合計損害者，達20000名之多，歷史上公然使用大量毒氣者，實自此始。

考毒氣之用為武器之一種者，起源已古，紀元前431—404年間，斯巴達人於培羅波尼薩斯戰（Peloponnesian War），以飽充硫黃及瀝青之木片，燃於敵軍城下，煙霧擴散，敵軍苦之，泊中世、近世，化學進步以來，毒物用於戰爭之趨勢更大。因之於1899年及1907年，各國於海牙，訂立條文，禁止凡以放射窒息性或有害健康之氣體為唯一目

的之拋射物，然大戰時，德軍毀棄條約，公然使用。俟後聯軍效尤，至是毒氣之威力，遂充量發揮。後於1922年，訂立華盛頓條約，1925年訂立日內瓦條約，重申前禁，然締約各國，批准未竟，又各藉防禦為名，鑽研不遺餘力，於未來大戰時，毒氣之殘虐，當不知如何慘酷也。

5. 毒氣之分類 毒氣之分類方法不一，有根據生理作用者，有根據效力之久暫者，有根據效力發生之遲速者，有根據其化學組成者。今便宜上，依其生理作用分類如次。

(一) 窒息性毒氣 侵害呼吸器系統之諸機關，尤以能侵害肺臟，足以窒息致死者，稱為窒息性毒氣，如氯、光氣、雙光氣等是。

(二) 催淚性毒氣 刺激眼之粘膜，催淚而一時失去視力，吸入量多，則惡心、嘔吐、侵及呼吸器者，稱為催淚性毒氣。如溴化苯、氯溴化苯、氯化苦劑、二氯化苯乙酮等是。

(三) 噴嚏性毒氣 刺激鼻、咽喉之粘膜而誘發噴嚏、嗆咳者稱為噴嚏性毒氣。如氯化二苯肼、氰化二苯肼、亞當毒劑等是。

(四) 糜爛性毒氣 使皮膚發泡糜爛，且侵及眼與呼吸器而起吸收中毒者稱為糜爛性毒氣。如芥子氣(mustard gas)路易毒劑等是。

(五) 中毒性毒氣 使中樞神經及血液起中毒作用而致死者，稱為中毒性毒氣，如氫氰酸、一氧化碳、氰碳酸甲酯等是。

毒氣之效力，能持續數日者為持久性毒氣，其效力能持續相當時期者為半持久性毒氣，若效力一發即過者，稱為一時性毒氣。芥氣、路易毒質為持久性毒氣，溴化苯、氯溴化苯、氯化苦味質等為半持久性毒氣，其他毒氣則屬一時性毒氣。又依生理效力發生之遲速而有

速效性毒氣與遲效性毒氣之分。除芥氣、路易毒質爲遲效性外，餘多屬速效性。

又毒氣之生理作用與其化學組成有密接之關係，因此又分爲氯系、溴系、氰系、硫系、砷系等毒氣。

## 第二章 主要毒氣

### 第一節 氯 $\text{Cl}_2$

1. 氯 化學戰最初所用者即爲氯。氯又爲主要毒氣之製造原料，並爲中間生成物之製造所不可缺者，毒氣之 90—95% 皆由  $\text{Cl}_2$  製造。

2 製法 1774 年舍雷 (Scheele) 氏以鹽酸及二氧化錳始製成單體之氯，今日於電解食鹽以製  $\text{NaOH}$  時多量副產之。

3 性質  $\text{Cl}_2$  爲黃綠色之氣體，較空氣重 2.49 倍，故沿地面流動。乾燥之氯，於常溫受 5—7 氣壓之壓力，或於大氣壓下冷至  $-33.6^\circ$  以下，則化爲液體。

液態氯帶黃綠色，其汽壓於常溫甚大 ( $20^\circ$  時爲 6.6 氣壓) 於  $0^\circ$  時之液態氯每升重 1.469 克，能生 463 升之氣態氯。

$\text{Cl}_2$  能刺激呼吸器官，使氣管起腐蝕性炎症，使肺生氣腫、充血、出血、水腫等症狀，甚至窒息而死。中毒後之療法，使患者靜臥，令吸入氧，兼投以鎮咳劑。

$\text{Cl}_2$  之吸收劑用活性炭與鈉石灰 ( $\text{NaOH}$  與  $\text{CaO}$  之混合物之經燒成者) 之混合物，消毒劑用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$  等之水溶液。

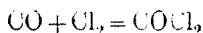


## 第二節 光氣 $\text{COCl}_2$

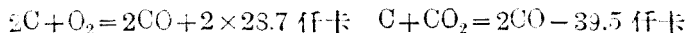
1. 光氣(phosgene) 德軍自放射氯後,收效甚宏,故企圖製造毒性更烈之氣體,遂以某種染料中間物稱為光氣者,於1915年12月使用。聯軍此時亦大量用之。

光氣為1811年德維(Davy)氏於研究  $\text{Cl}_2$  之性質時,取  $\text{Cl}_2$  與  $\text{CO}$  之混合物,曝於強日光下,隨時生成之,原語 Phosgene 即希臘語藉日光而生成之意。

2. 製法 以活性炭為催化劑,使  $\text{CO}$  與  $\text{Cl}_2$  互相反應,即化為光氣。



所用之  $\text{CO}$  為耐火性發生爐中滿充焦煤或木炭而通以  $\text{O}_2$  及  $\text{CO}_2$  而生成。純粹之碳與氧於  $1050^\circ$  化合,生99%之  $\text{CO}$ 。又赤熱之炭中通以  $\text{CO}_2$  而還原,亦生成  $\text{CO}$ 。



前者為發熱反應,後者為吸熱反應,故  $\text{CO}_2$  與  $\text{O}_2$  以適量送入,使反應溫度保持  $1000^\circ$ ,則得95%之  $\text{CO}$ ,次用鹼液洗滌之以除去  $\text{CO}_2$ ,即得純粹  $\text{CO}$ 。

$\text{Cl}_2$  用電解食鹽而得者。

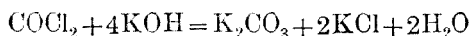
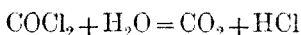
製造裝置為2個接觸室,第一室保持常溫,第二室較常溫稍高。生成之光氣,經冷卻液化後,壓入筒中。

3. 性質 光氣為極易揮發之無色液體,沸點  $7.3^\circ$ ,凝固點為

-127.5°，有腐草或腐果之臭氣。

氣態光氣每升之重量為 4.4 克，較空氣重 3.4 倍，故於適當氣候時，能低迷於窪地。其於低溫時之蒸發，較氯為徐緩，故混以液態氯以增加其揮發度。

光氣使肺起充血、水腫、氣腫，並起氣管支炎及氣管支肺炎而窒息致死。毒性頗烈，致命積<sup>①</sup>為 450，較氯之毒性大 15 倍。氣態光氣之刺激性少，故易於不知不覺間多量吸入。光氣遇水或鹼，易於分解，由此可以解毒。



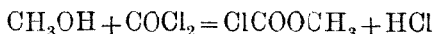
光氣可為優洛托賓 (Urotropine)[六次甲基四胺( $\text{CH}_2$ )<sub>6</sub>N<sub>4</sub>]，鹼等所吸收。其消毒劑用優洛托賓水溶液，NaOH，Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>，Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 等鹼水溶液，多硫化鈉水溶液，氨水等。

### 第三節 雙光氣 $\text{Cl}\cdot\text{COOCCl}_3\{\{(\text{COCl}_2)_2\}$

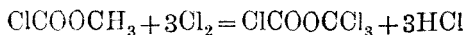
1. 雙光氣 雙光氣(diphosgene)為 1888 年亨許爾 (Hentschel) 氏所發見，世界大戰時，德軍於 1916 年 6 月在凡爾登始用之。初單獨填充於砲彈內，於 1917 年 1 月以後，乃添加氯化苦味質(chloropicrin)而用之。

<sup>①</sup>致命積 毒氣之毒性，用數量表示時，常用致命積。即 1 立方米之空氣中有  $c$  mg 之毒質成氣態或霧狀而存在時，當為動物所吸入，而於  $t$  分間致死者，則其致命積  $W$  為  $ctc$ 。

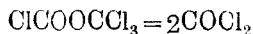
2. 製法 雙光氣爲氯代甲酸甲酯  $\text{ClCOOCH}_3$  經氯化而成。氯代甲酸甲酯係甲醇爲冰所冷卻時，滴加液態光氣而生。



次盛於有還流冷凝器之容器內，於沸騰狀態時，照以高燭光之電燈(4000 燭光數個)或水銀燈，而通以氯則生雙光氣  $\text{ClCOOCCl}_3$ 。



3. 性質 雙光氣爲無色之油狀液體，有類似光氣之臭氣，其分子構造亦與光氣有密接之關係。於常溫時受催化作用或經熱，易分解而生光氣。

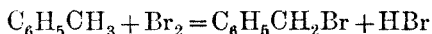


其毒性及效力，與光氣相似，惟沸點稍高，爲  $128^\circ$ ，故效力較能持久。窒息性強，致命積爲 500。遇水與鹼則起水解作用，此點亦與光氣相似，所用之吸收劑與消毒劑，皆與光氣相同。

#### 第四節 溴化苯 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$

1. 溴化苯(benzyl bromide) 溴化苯爲 1866 年刻庫雷 (Kekule) 氏所發見者，大戰之初曾用之，後因發現更強力之催淚性毒氣，遂不採用。

2. 製法 沸騰之甲苯  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  ( $110^\circ$ ) 中，滴以  $\text{Br}_2$ ，則立起反應而成溴化苯  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$ 。



製法至爲簡單，所應注意者，即所用之原料  $\text{Br}_2$  及發生之  $\text{HBr}$ ，

能腐蝕鐵器，故製造裝置必用耐酸陶器。又此反應中所用之  $\text{Br}_2$ ，半成爲  $\text{HBr}$  而去，若加以少量之  $\text{KClO}_3$ ，則  $\text{Br}_2$  可完全利用，不致損失。

3 性質 純粹之溴化苯爲無色油狀液體，有芳香性芥子臭，沸點  $198^\circ$ 。揮發性小，故有半持久性。溴化苯能強烈刺激眼、鼻、咽喉等黏膜之敏感之神經末梢，故易起落淚、流涕並起咽喉炎症。其濃度大時，略帶窒息性。1 立方米中含 40 mg 時，則淚撲簌下流，不能耐一分鐘以上。即其不可抗極限<sup>①</sup>爲 40。

溴化苯與其他毒氣不同，爲害一時，不貽後患，故用爲演習用之催淚劑或殺蟲劑。用活性炭可完全吸收之，又  $\text{NaOH}$  之溫溶液中加以酒精，可爲其消毒劑。

### 第五節 氰溴化苯 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBrCN}$

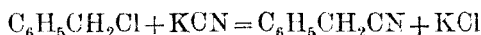
1. 氰溴化苯 氰溴化苯 (bromobenzyl cyanide) 爲 1881 年賴麥(Reimer) 氏所發見者，法國於 1916 年着手製造之，惟其工業之製造困難，且填充於砲彈內須特別技巧，故至 1919 年 4 月始頒製造之令。美國亦擬製造之，於歐杜特工廠，始裝成製造設備，而大戰已告終。

2 製法 氯化苯  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$  溶於酒精後，加以氰化鉀之水溶

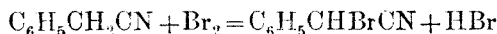
---

<sup>①</sup>不可抗極限 用以表刺激性之大小，毒質之成氣狀、霧狀或細塵狀者，其濃度達到某點，則吾人不能耐一分鐘以上時，稱爲不可抗極限，通常以空氣 1 立方米中所存在之物質之 mg 或立方毫米以表之。

液，沸煮 3—4 小時，則生氰化苯  $C_6H_5CH_2CN$ 。



氰化苯於日光或紫外綫，或經熱時，通以空氣與溴之混合物，則由次式反應，生成氰溴化苯  $C_6H_5CHBrCN$ 。



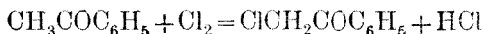
冷卻之，則凝固而得粗製品。

3. 性質 氰溴化苯為無色之晶體，熔點  $26^\circ$ 。工業品呈暗褐色，熔點  $16—22^\circ$ 。有芳香性之刺激臭，能刺激眼、鼻、咽喉之黏膜，易於催淚流涕或誘發噴嚏，1 立方米中含 0.3 mg 時已有催淚之效。其防禦法及消毒劑與溴化苯相同。

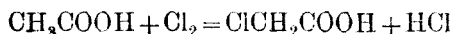
### 第六節 氯化苯乙酮 $ClCH_2COC_6H_5$

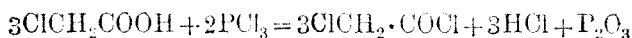
1. 氯化苯乙酮 氯化苯乙酮為 1871 年格拉培(Grabe)氏所發見者，大戰末期美國已準備製造而未及使用。

2. 製法 苯乙酮  $CH_3COC_6H_5$  溶於醋酸或其他溶劑中後，於加熱沸騰時通以  $Cl_2$ ，則生氯化苯乙酮  $ClCH_2COC_6H_5$

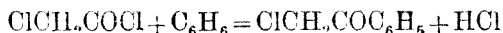


然此法收量不多，故工業上採用次法，較為有利。先取冰醋酸加以赤磷 0.5%，置於直射之日光或強電燈下面通以  $Cl_2$ ，使之氯化，則生氯醋酸  $ClCH_2 \cdot COOH$ 。次置之於有還流冷凝器之反應器中，以溫水熱之，同時逐加三氯化磷  $PCl_3$ ，則得氯醋酸之氯化物  $ClCH_2COCl$ 。





蒸餾之，分取氯醋酸之氯化物，而混以三氯化鋁  $\text{AlCl}_3$ ，復徐徐注加用二硫化碳  $\text{CS}_2$  沖淡之  $\text{C}_6\text{H}_6$ ，則劇起反應，生氯化苯乙酮  $\text{ClCH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$ 。



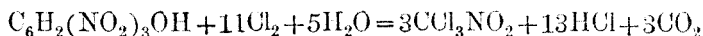
3. 性質 純粹之氯化苯乙酮為無色之針狀晶體，熔點  $59^\circ$ ，沸點  $244^\circ$ 。揮發性小，發有芳香之刺激臭，其蒸汽刺激眼、鼻、咽喉之黏膜。對於眼之刺激尤強，遇之則兩眼灼熱，撲簌下淚，其作用遠較溴化笨為烈，1 立方米中含 0.3 毫克時，即苦不堪耐。但為害一時，不貽後患，故演習、維持治安或護身等用之。

氯化苯乙酮之耐熱性大，不因火藥之爆發而分解，故混以三硝基甲苯等而製為毒氣彈。遇水與鹼均不起變化，於  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  之溫溶液中略能分解。用活性炭可吸收其成氣態者，但不能充分吸收其微粒狀者，故防之之法，必用活性炭與毛氈之濾層。又  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  之溫溶液可消其毒。

### 第七節 氯化苦劑 $\text{CCl}_3\text{NO}_2$

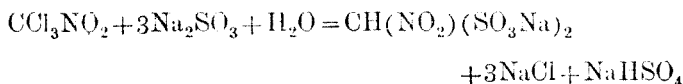
1. 氯化苦劑 氯化苦劑 (chloropicrin) 為 1848 年斯登好斯 (Stenhouse) 氏以苦味酸與漂白粉作用而製成，德軍於 1917 年 3 月用之，時聯軍對於氯、光氣、雙光氣等防護甚周，皆有防毒面具中和之，然此氯化苦劑能透過防毒面具，使中毒者嘔吐落淚，聯軍遭此不測，蒙害甚大。

2. **製法** 泥狀之漂白粉中加以苦味酸  $C_6H_2(NO_2)_3OH$ , 保溫於  $30^\circ$ , 使之反應, 然後分餾其蒸汽, 則得氯化苦劑之粗製品。



3. **性質** 氯化苦劑為無色之油狀液體, 沸點  $112^\circ$ , 凝固點  $-69^\circ$ 。不溶於水, 但溶於有機溶劑。濃度大時, 不但有催淚性, 且刺激氣管支而劇起嗆咳, 吸入量多, 則起嘔吐, 並略感窒息。1 立方米中含 2.25 mg, 則眼感刺激, 含 60 mg 以上, 則苦不能耐。

用活性炭可充分吸收之, 又用  $Na_2O_2$ ,  $Na_2SO_3$  之水溶液以解毒。

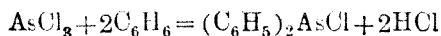


氯化苦劑原料易得, 製法亦簡, 大戰中盛用之。平時用以除象蟻蟲及臭蟲。殺米倉等中之蟲類時, 每 30 立方米用 250—500 g, 殺臭蟲時每 30 立方米約用 250 g, 即可奏效。

### 第八節 氯化二苯砷 $(C_6H_5)_2AsCl$

1. **氯化二苯砷** 氯化二苯砷 (diphenyl chloroarsine) 為 1878 年密卡挨利斯 (Michaelis) 氏及柯斯特 (Coste) 氏所發見者, 1917 年 9 月德軍始用之。

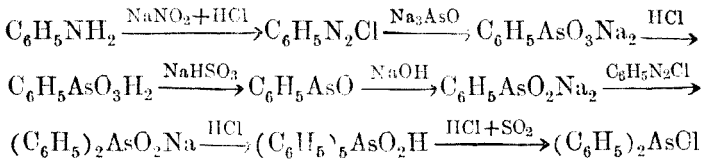
2. **製法** 用氯化鋁  $AlCl_3$  為催化劑, 使三氯化砷  $AsCl_3$  與苯  $C_6H_6$  作用而生。



此反應中, 兼生二氯化苯砷 (phenyl dichloroarsine)  $C_6H_5AsCl_2$  與

三苯胂 (triphenyl arsine)  $(C_6H_5)_3As$ , 故難得純品。

其純粹者大量製造時, 先使苯胺  $C_6H_5NH_2$  重氮化而與亞砷酸鈉  $Na_3AsO_3$  相結合, 生成苯砷酸鈉  $C_6H_5AsO_3 \cdot Na_2$ 。次加以鹽酸, 使成遊離酸, 而後用亞硫酸氫鈉  $NaHSO_3$  還原, 則成苯亞砷酸  $C_6H_5AsO$ 。苯亞砷酸中加以氫氧化鈉  $NaOH$ , 而後與氯化重氮苯  $C_6H_5N_2Cl$  相結合, 成爲二苯砷酸鈉  $(C_6H_5)_2AsO_2Na$ , 以鹽酸處理之, 則成二苯砷酸  $(C_6H_5)_2AsO_2H$ 。二苯砷酸中注加濃鹽酸而通以亞硫酸, 則還原而成氯化二苯胂。以式示之如次。



**3 性質** 氯化二苯胂爲無色晶體, 有刺激性青草臭, 熔點  $38^\circ$ , 沸點  $333^\circ$ 。揮發性頗小, 故灌入砲彈, 炸裂時散爲微塵。其微粒子直徑僅  $10^{-4}$ — $20^{-5}cm$ , 不爲活性炭所吸收, 故防毒面具用棉、絲、毛等之綿密濾層。有砷衍生物所特具之刺激性及毒性, 刺激鼻、咽喉等之黏膜而噴嚏、嘔吐, 並頭痛、暈眩。空氣 1 立方米中含 0.1 mg 時即感受刺激, 含 1—2 mg 時則苦痛不堪。

遇水則立即分解。無可供實用之消毒劑, 但漂白粉、氫氧化鉀及水, 略可消滅其毒。

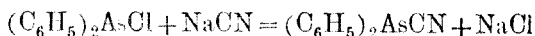
### 第九節 氰化二苯胂 $(C_6H_5)_2AsCN$

1. 氰化二苯胂 (diphenyl cyanoarsine) 德軍始用之, 時爲 1918



年5月。發見者不明，但係戰時合成者。

2. 製法 氯化二苯肅中加以氰化鈉之濃溶液，保溫於60°，則由次式反應而生。

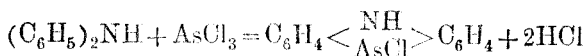


3. 性質 氯化二苯肅為淡黃色之晶體，有蒜臭，熔點31.5°，沸點346°。刺激性較氯化二苯肅為小，惟毒性尤猛，恐既知有機砷化物中，無有過之者。空氣1立方米中僅含0.005 mg時，即已感覺，含0.25 mg時，則不能耐一分鐘以上。其散為細塵或煙霧者，難為活性炭所吸收，防禦之法，與氯化二苯肅同，必用絲、毛等之綿密濾層。又消毒劑與氯化二苯肅亦同。

### 第十節 亞當毒劑 $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} NH \\ AsCl \end{smallmatrix} > C_6H_4$

1. 亞當毒劑 亞當毒劑 (Adamsite) 為1913年，德國拜厄 (Bayer) 廠所發見者，後研究之者，初有維蘭 (Wieland) 氏及賴恩赫滿 (Rheinheimer) 氏。至1918年有英國之包爾 (Ball) 氏與美國之亞當斯 (Adams) 氏。亞當毒劑之名即因亞當斯氏而起。大戰時未用之。

2. 製法 二苯胺  $(C_6H_5)_2NH$  與三氯化砷  $AsCl_3$  於沸騰之甲苯中作用，則生亞當毒劑。



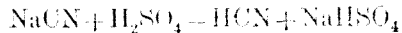
3. 性質 亞當毒劑為黃色之針狀晶體，熔點193°，沸點410°，無臭，能刺激鼻與咽喉，且使胸部感受灼痛。與水或鹼共熱則分解。

刺激性較氰化二苯肼爲弱，且症狀發生較遲，然其製法簡單，是其特點。吸收劑與消毒劑與前二者同。

### 第十一節 氫氰酸 HCN

1. **氫氰酸** 氫氰酸(hydrocyanic acid)爲1784年舍雷(Scheele)氏所發見者，性有猛毒，久已知之，故大戰時各國俱用之。然其氣體擴散易，消滅速，故濃度不大，效果較小。

2. **製法** 氰化鈉 NaCN 中加硫酸 50% 而熱之，則得氰化氫 HCN。用氯化鈣收溼後冷卻之，即成液狀氫氰酸。



3. **性質** 氫氰酸爲無色液體，熔點  $-15^\circ$ ，沸點  $26.5^\circ$ ，有苦扁桃油之臭氣。其氣體對空氣之比重爲 0.932，故消散甚速。吸入稍多，則呼吸器神經麻痺，忽呼吸停止而死。空氣 1 立方米中含 300 mg 時即可致命。對胃亦有毒，服 50 mg 即死。

軍用之價值少，惟用以除蟲殺菌，甚爲有效，船舶、果樹等殺蟲用之。每 3 立方米用 6—10 g，約密閉 1 小時，即能奏效。市販者多爲矽藻土所吸收後，裝入罐中而售之。氫氰酸毫無刺激性，易吸入於不知不覺間，故平時添加溴丙酮、鹵化氫等或其他刺激性物質，使其存在，易於感覺。

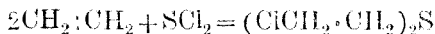
吸收劑用鈉石灰與高錳酸鉀之混合物及鹼溶液，優洛托賓之水溶液等，消毒劑用鹼、優洛托賓、醋酸錳等之水溶液。

## 第十二節 芥子氣( $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ )<sub>2</sub>S

1. 芥子氣(Mustard gas) 1917年7月德軍於攻依浦爾時始用芥子氣,聯軍因之死者甚衆,故芥子氣又名依浦利脫。芥子氣合成之直前化合物氯乙醇(Chloroethyl alcohol)  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  爲染料中間體,以前已製造之,且轉化爲芥子氣亦易,所以使用較遲者,因其沸點高,汽壓小,誤以爲效力不大之故。然使用之結果,實出於意外,不但毒性猛烈,且蒸發徐緩,持續甚久,因之收效甚大,後遂盛用之。

2. 製法 製法有(1)二氯化硫法(法國法),(2)一氯化硫法(美國法),(3)氯乙醇法(德國法)三種。

(一)二氯化硫法 二氯化硫  $\text{SCl}_2$  溶於四氯化碳  $\text{CCl}_4$  後,自器之上部下流,同時送入乙炔,由器之下部上昇,兩者相遇,則由次式反應生成芥子氣。

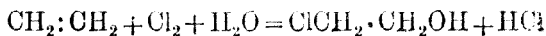


(二)一氯化硫法 大戰中英美兩國採用之,法於純粹之一氯化硫  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  中,添加芥子氣少許,保溫於  $30-70^\circ$  間而通以乙炔,則由次式反應,生成芥子氣。

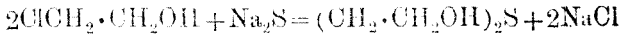


由上述二法製成者,品質不純,故易分解。

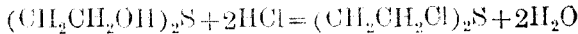
(三)氯乙醇法 大戰中德國採用之,製品較純,是其特點。法先通氣與乙炔於水中,生成氯乙醇  $\text{ClCH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ 。



氯乙醇經蒸餾後得 18—20% 之溶液。次加以二硫化鈉  $\text{Na}_2\text{S}_2$ ，熱至 90—100°，則得  $(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH})_2\text{S}$ 。



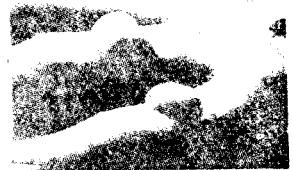
鹽酸與  $(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH})_2\text{S}$  作用，則得芥子氣。



3. 性質 純粹之芥子氣為無色、無臭之油狀液體，濃度高時發強烈之刺激臭，濃度低時，發芥子臭。不易揮發，較為安定，故可充入彈丸而用之。持久性大，寒冷時約歷一月始散，但於夏季熱帶，則翌日即失毒效。普通約能持續數日。

有糜爛性，觸於皮膚，則發癢變赤，並生水泡，同時侵入眼、呼吸器及消化器。空氣 1 立方米中含有 70 mg 而吸入 30 分鐘則足以致死。

氧化之則成爲氯乙炔亞磺  $(\text{ClCH}_2 \cdot \text{CH}_2)_2\text{SO}$ ，氯乙炔磺  $(\text{ClCH}_2 \cdot \text{CH}_2)_2\text{SO}_2$  而解毒。故芥子氣之消毒劑可用漂白粉、高錳酸鉀或過氧化氫。防毒時須用活性炭與鈉石灰之防毒面具，並須全身着防毒衣。



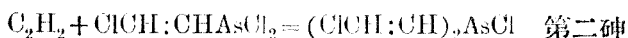
第一六〇圖  
中芥子氣毒而起之水泡

### 第十三節 路易毒劑 $\text{ClCH}:\text{CHAsCl}_2$

1. 路易毒劑 (Lewsite) 1916—1918 年間德國有泰爾 (Thiele) 及維蘭特氏研究之，同時於 1918 年美國之路易 (Lewis) 氏合成之。當時揚言爲最猛毒之糜爛性毒氣，稱之爲死之霧，然大戰中未及

用之。

2. 製法 取三氯化砷  $\text{AsCl}_3$  與三氯化鋁  $\text{AlCl}_3$  之混合物，一方攪拌，一方通以乙炔，則經三氯化鋁之催化作用，而生次述三種砷化物。



因第二砷及第三砷之毒力較第一砷為弱，故製造時，三氯化砷與三氯化鋁，須經加熱沸煮，使其大部成為第一砷。

3. 性質 第一砷稱為路易毒劑，為無色之油狀液體，發臭氣如天竺葵。其揮發性大於芥子氣 10 倍，故不甚持久。少量極稀薄之溶液觸於皮膚，則感疼痛，且生水泡而呈糜爛性。能刺激眼之黏膜，並易侵害呼吸器。空氣 1 立方米中含有 48 mg 而吸入 30 分鐘，則足以致命。其吸收劑、消毒劑、及防禦法與芥子氣略同。

### 第三章 毒氣之使用

用毒氣以攻擊敵人時，有下述數法。

1. 放射法 將液態氣、光氣等，充於筒中，配列於戰線，如煙雲漠漠，順風吹入敵陣，最初德軍於依浦爾放射液態氣時，即用此法。

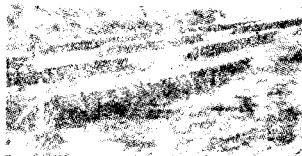
2. 撒毒法 如芥子氣、路易毒劑等毒質可以持久者，裝於形如撒水車之裝甲自動車中，灑於戰線，以防敵之占據或通過。

3. 投射法 欲於短時間內散布濃厚之毒氣時，可用專射毒氣

之迫擊砲射出毒氣彈。所用之砲，有射程約 300 m 輕投射砲與重投射砲兩種。

4. 迫擊法 用大小火砲以射出毒氣彈，此法應用最廣。此彈以毒氣效力為主，故炸藥量少，毒氣量多，斯稱為純毒氣彈。又有毒氣效力與破壞效力兼顧者，則炸藥量稍多，斯稱為毒氣榴彈。

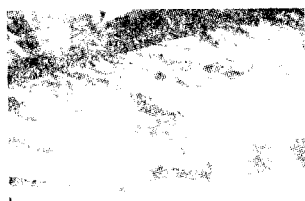
5. 投下法或雨下法 用飛機散布毒質，狀如下雨。德美等國散布除蟲劑，以除森林或棉田之害蟲時，亦用此法。



第一六一圖 埋設之重投射機



第一六二圖 飛機撒毒



第一六三圖

裝亞當毒劑的毒煙筒之放射

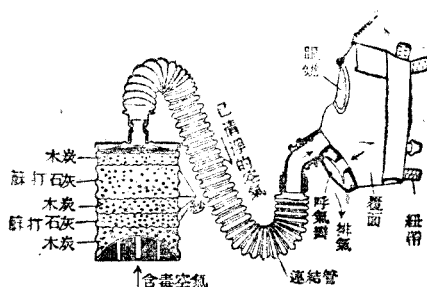
此外又有於手榴彈中填充催淚劑者，又有用毒煙筒同時散布煙幕與毒氣者。

## 第四章 毒氣之防護法

1. 防護法 有各個人單獨防護之個人防護法，此法各人用防

毒面具套於眼部及呼吸器，並用防毒衣以遮蔽皮膚。又有多數人員集於一處時共同防護之集體防護法。

2. **防毒面具** 防毒面具(gas mask)由覆面及吸收罐兩部合成，此兩部以橡皮旋管連結者為隔離式防毒面具，又吸收罐與覆面直接連結者為直接式防毒面具。



第一六四圖 防毒面具

英美主用前者，德法主用後者。覆面普通用樹膠質(或塗樹膠或油之布等)製成，密着顏面，以防外氣侵入。眼玻璃用三重，即被擊碎，破片亦不致飛散。又通過吸收罐後之外氣，當使於其玻片內面，如是可不致起霧。又呼氣瓣當吸氣時則閉，使吸氣悉通過吸收罐而入。吸收罐為金屬製之筒，內部之氣體吸收劑，係活性炭中混以鈉石灰、高錳酸鉀而成。其中更加以棉或毛氈之濾層。

3. **獨立式防毒面具** 毒氣濃厚時，須完全杜絕外氣，而呼吸自備之空氣或氧，所用之裝置為氧呼吸器。使用時間，僅1小時，且重量大，攜帶不便，是其缺點。

4. **防毒衣** 遇芥子氣等糜爛性毒氣時，必須防護全身皮膚，法

用油布或樹膠布製之防毒衣，遮護頭、軀及上下肢，同時手部帶橡皮手套，足部着橡皮鞋，使外氣不能滲入。惟着防毒衣時，足妨礙體熱之發散，故不能久耐。

5. 集團防護法 多數人員集於一室時，可密閉所有之氣孔及窗口，與外氣完全隔絕，或於窗口與氣孔處，設置毒氣濾層。用密閉法時，若室小人衆，則碳酸氣蓄積，或致窒息，必須用獨立裝置，以供給氧 或時時換以濾去毒氣之清淨空氣。



第一六五圖

着防毒衣，手持漂白粉撒布器，消除芥子氣毒時之光景

## 第五章 煙

煙分爲遮蔽煙、信號煙及毒煙三種。

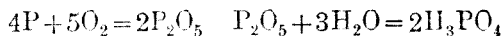
1. 遮蔽煙 大氣中有固體或液體之微粒子密集瀰布時，則光線被反射或吸收，而大氣遂不透明。應用此理於戰場上遮蔽敵目，掩護自己之所在或行動時所用之煙，稱爲遮蔽煙。微粒子得浮游於空氣中者，其直徑約  $10^{-6}$ cm，其因重力作用而下降之速度與其直徑之平方成正比。當微粒子散佈時與空氣分子，衝突不絕，乃漸擴散消滅。遮蔽煙之發生多用次述物質。



第一六六圖 煙幕掩護下之都市

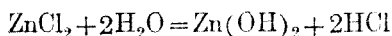
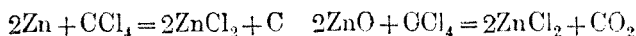


(一)磷 燃黃磷於空氣中則生無水磷酸  $P_2O_5$ ，無水磷酸與空中水分化合，則生磷酸  $H_3PO_4$  而成白煙。



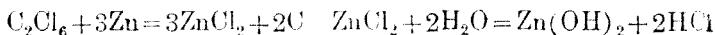
黃磷多充於彈丸內而用之。

(二)柏爾革氏混合劑(Berger mixture) 取 50% 之四氯化碳  $CCl_4$ ，25% 之鋅末，20% 之氧化鋅  $ZnO$ ，與 5% 之矽藻土，充分混和後經燃燒作用而成氯化鋅  $ZnCl_2$ ， $ZnCl_2$  與空中水分作用，成氫氧化物而發煙。



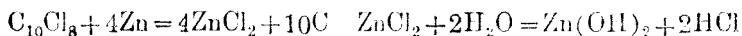
此混合劑充於白鐵圓筒中，上部裝以加熱劑及火柴頭。此火柴為摩擦板所擦，則火柴、加熱劑與混合劑依次着火，發  $800^\circ$  之熱而反應，遂生濃煙。

(三)六氯乙烷混合劑(hexachloroethane mixture) 四氯化碳之沸點為  $78^\circ$ ，故貯藏中逐漸揮發，是其缺點。近以固體六氯乙烷  $C_2Cl_6$  以代之。 $C_2Cl_6$  中混以鋅末，與前者相同，經燃燒作用，則生氯化鋅  $ZnCl_2$ ，散於空中，與水分化合，即發濃煙。

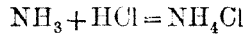


使用法與柏爾革氏混合劑同。

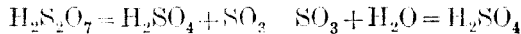
(四)八氯代萘混合劑 八氯代萘  $C_{10}Cl_8$  55% 中混以鋅末 45% 而成，點火燃燒，則發灰白色之煙。



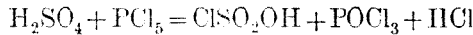
(五)氯化銨 氨與氯化氫經噴霧器而散出空中，則生氯化銨  $\text{NH}_4\text{Cl}$  之固體微粒子而成濃煙。



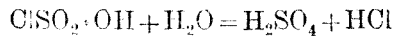
(六)三氧化硫或發煙硫酸 三氧化硫或發煙硫酸經噴霧器而散出空中，則生多量之硫酸小滴而發濃煙。多溼氣之海面用之。



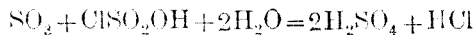
(七)氯磺酸 濃硫酸與五氯化磷  $\text{PCl}_5$  相作用則發生氯磺酸  $\text{ClSO}_2\text{OH}$ 。



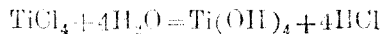
氯磺酸經爆發，或經噴霧器而散出空中，則生硫酸及鹽酸而發煙。



(八)油氯磺酸 三氧化硫  $\text{SO}_3$  40% 與氯磺酸  $\text{ClSO}_2\text{OH}$  60% 之混合物，稱為油氯磺酸，經爆發或霧吹，則發煙同前。



(九)四氯化鈦 四氯化鈦  $\text{TiCl}_4$  經爆發或經霧吹，則由空中溼氣而起水解作用，生氫氧化鈦  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  與氯化氫而發煙。



四氯化錫  $\text{SnCl}_4$  與四氯化矽  $\text{SiCl}_4$  亦具同樣作用。

日本主用柏爾革混合劑，六氯乙烷混合劑，以發煙筒散出之，於渡河戰則用油氯磺酸，於飛機用四氯化鈦，至軍艦則用重油，使之燃燒不全而發黑煙。

2. 信號煙 友軍相隔過遠時，用有色煙為信號，以傳消息。信號煙為色素中混以氫酸鉀及乳糖而成。

(一)紅色煙 洛達明 (Rhodamine) 65%，乳糖 20%，氫酸鉀 15%。

(二)藍色煙 靛藍 40%，乳糖 25%，氫酸鉀 35%。

(三)黃色煙 吸收化光金橙 Y (Chrysoidine orange Y) 9%，氨基金黃 O 34%，乳糖 24%，氫酸鉀 33%。

(四)綠色煙 靛藍 26%，氨基金黃 O 15%，乳糖 26%，氫酸鉀 33%。

(五)橙色煙 吸收化光金橙 Y 45%，乳糖 30%，氫酸鉀 25%。

3. 毒煙 散發毒煙，常用毒煙筒。毒煙為加熱劑中混以毒質如氯化二苯肅，氰化二苯肅，及亞當毒劑等而成，充於筒中而點以火，則發毒氣及煙。由此法造成之毒質微粒子，不為活性炭所吸着，故防禦之法，須於防毒面具內，插入毛氈等濾層。

4. 燒夷劑 燒殺敵人或焚燬村落、森林、飛機、氣球等用。燒夷劑充於砲彈內，用砲發射之，或充於炸彈內，用飛行機投擲之。

燒夷劑為黃磷、鋁熱劑 (thermite)、金屬鈉、鎂、硬化油等混成。又黃磷溶於 25% 之二硫化碳溶液中，或更混以焦油而成。鋁熱劑為氧化鐵 25% 與鋁粉 75% 之混合物，用氫酸鉀金屬鎂以點火，則發 3000° 之高溫而燃燒，即鋼鐵當之，亦被熔融。其中更加以硬化油，則有效範圍更大。更加以金屬鈉，則雖遇水亦不熄。

伊雷克特隆 (electron) 燒夷彈為伊雷克特隆合金中填充鋁熱劑

而成。伊雷克特隆合金爲鎂 92.5%，鋁 4%，鋅 3%，錳 0.5% 之合金，其質甚輕，由飛機擲下，則內部之鋁熱劑發熱，而外部之伊雷克特隆合金遂舉焰而熔融，因發熱甚高，可燃物當之則燃燒。

燒夷彈之有效範圍雖小，然投擲較密而連續起火時，則甚可怖。防禦之法，用多量之水及細砂，最爲有效。



10.00