

浙江工業化學叢書

電鍍化學

吳承燾編

北工業化學叢書

應用
電氣化學

吳承洛 潤東 著

序

電氣之應用可分爲電報電話電燈電車電力電熱及電化中國電氣事業之發達首推交通之電報完全爲國有現已遍布全國各城市縣領無線電報之創設曾於一九一九年積極進行交通部與馬可尼無線電報公司 (Marconi Wireless Telegraph Co.) 訂約以裝置借款英金三百餘萬磅 (值國幣二千餘萬元) 設立無線電台五十餘所但無線電報問題現今尙正解決將來商用軍用自在勢所擴充至無線電話亦有介紹於國中之趨勢若有綫電話之裝置則凡主要之大城亦多有之總計當在五十萬架以內其中以北京爲最通行天津漢口上海香港等處次之但電話電報以電池爲主要之發電器其應用發電機之電氣事業當首推電燈凡有電燈之處日中不用燈時多賣其電於工廠爲供電動力之需中國電燈事業之發達乃至可抱樂觀者蓋電燈所到之處即電氣工業發展之前驅計電燈公司之在交通部立案者共有一百五十家以燈數計直隸有 194930 盞奉天 168376, 江蘇 785497, 廣東 168077, 湖北 105292, 湖南 34992, 浙江 39317, 山東 49458, 吉林 58000 福建 67860, 廣西 10260, 安徽 13075, 江西 10720, 雲南 14000 四川 11000, 山西 5000, 甘肅 2200, 河南 5240 盞

電氣之應用於電車只及街市電車除上海南市及北京外其餘全在外人租界上海華商電車外并有公共租界電車及法界電車其中英屬之公共租界電車公司資本金三十二萬磅有軌路綫長十六餘英里無軌者一英里計電機車九十輛拖車七十輛無軌電車七輛法界之法屬電車及南市之華商電車現亦大擴充焉天津電車公司爲比人主權行駛於法日俄意與各國租界計有機車六十四輛拖車五十輛公司資本金六百二十五萬法郎香港電車有城市電車及山頂電車大連與撫順之電車均係南滿鐵路公司

(b)

電 化 工 業

所辦理。其在大連者路綫長二十五英里。客車五十輛。貨車十輛。灑水車一輛。在撫順者路綫長四十八英里。電機車十一輛。客車三輛。貨車一百八十五輛。機鋤九輛。奉天省城之電車，爲中日合辦。資本只九萬五千元。俄國之海參崴，向爲我國版圖。亦有電車路七英里半。廣州電車，應于去歲行駛。計電車六輛。資本三百五十萬元。北京華商電車，已鋪鐵軌。明年當可開駛。

大城市中，電氣工廠所發之電，除供電燈及電車外，并供各實業之需要。如上海公共租界工部局電氣廠之電，其應用於實業者，有如下表。

| | |
|-----|-----------|
| 紡織業 | 一萬八千八百馬力 |
| 麵粉業 | 三千三百馬力 |
| 榨油業 | 一千五百七十馬力 |
| 磨米業 | 一千二百三十五馬力 |
| 冰冷業 | 七百四十八馬力 |
| 鋸木廠 | 一千五百零七馬力 |
| 包紮業 | 四百四十四馬力 |
| 印刷業 | 一千二百三十馬力 |
| 香煙業 | 三百三十四馬力 |
| 茶葉業 | 一百五十四馬力 |
| 水泥業 | 五百五十二馬力 |
| 麻織業 | 三百三十五馬力 |
| 機器廠 | 一千四百三十八馬力 |
| 影戲院 | 一百六十一馬力 |
| 絲 廠 | 二百十二馬力 |

在一九一九年工部局電廠出電之分配，以廠用電力，占其大半，電燈次之計。

| | | |
|------|----------|----|
| 廠用電力 | 79622548 | 單位 |
| 家用電燈 | 16378793 | 單位 |
| 公用電燈 | 1192650 | 單位 |
| 電車電力 | 4191332 | 單位 |
| 電爐電灶 | 952814 | 單位 |

上海工部局電廠在一九一九年，楊樹浦廠有一萬四千啟羅瓦德，斐倫路廠有五千六百啟羅瓦德，最高負載爲一萬九千一百六十七。上海并有法國水電廠（爲法工部局所辦）閘北水電廠，華商電氣公司（資本一百萬），江蘇除上海外，若南京、鎮江、揚州、常州、松江、蘇州、無錫均有發電廠，惟大半供電燈之用。

廣東之電氣事亦頗發達，如廣州之官商合辦電力公司，資本一百萬元，初辦時有五千啟羅瓦德（一九零六年），後添置五千啟羅瓦德，現尙力謀擴充，爲南方華資之最大電廠。廣州之工業發達，端賴乎此。香港電氣公司則共有三千五百啟羅瓦德，九龍中國電氣公司則有一千五百啟羅瓦德。其他若汕頭、潮州、韶城、三水、香山、順德、嘉應、瓊州、佛山、石龍、江門、台山、興寧、陳村等處，亦均有電廠，亦多只供電燈之用。湖北有既濟水電公司，華商創辦，資本五百萬，除自來水外，出電六千五百啟羅瓦特。又英人所設之電氣公司，出四千五百啟羅瓦特。德人（現歸華商）及日人均有電廠。漢冶萍公司之電廠有二千啟羅瓦德。其他則武昌、宜昌、沙市，均有電廠。

直隸天津之電廠，則有比屬、英屬、法屬、日屬、德屬（現歸中國）、美國兵營等，總計在八千啟羅瓦特左右。北京之電廠，亦至少在三千啟羅瓦德以上。秦皇島之開灤礦務局，山海關及唐山之京奉鐵路工廠，啓新水泥廠電廠，其他若保定、張家口等，亦有電廠。

東三省之電氣事業，均爲日人所獨占。安東、大連、旅順、撫順、長春之電廠，均爲南滿鐵道會社所辦。奉天省城、鐵嶺、牛庄等處，亦係中

日合辦

除上述江蘇廣東湖北直隸奉天諸省之電業頗稱發達外尚有山東之濟南青島及煙台浙江之杭州嘉興寧波湖州福州之福州廈門漳州泉州廣西之南寧梧州雲南之孟自江西之萍鄉湖南之長沙四川之成都重慶瀘州河南之開封安徽之安慶蚌埠山西之太原均有電廠然則電氣事業之在中國可謂已具草創。

至於電機電器及電料之供給則不過始將萌芽如上海華生電器製造廠曾做造直流發電機電鍍發電機變壓器配電盤開閉器隔斷器抵抗器電流限制表電壓表電流表電燈泡等上海光明電機電料廠曾做造發電機電風扇上海益中機器公司曾做造電用石版刨刀開關變壓器等若隔電瓷器則有益中機器公司與唐山啟新洋灰公司之做造美國奇異電器公司 (General Electric Company) 在上海有安迭生公司 (General Edison Corporation) 亦大宗製造電用瓷器并製奇異式電燈泡每日可出一萬五千至二萬燈泡云電燈裝置所用零件以日本之貨盛行取其價廉瑞典之伊利生公司 (Swedish Ericson Co. 及英國之間隔電線與海司佩電纜公司 British Insulated Wire and Helsby Cable Co.) 亦頗占勢力惟上等貨色今已美國為獨霸德國次之電話機多歸美國之西方電氣公司 (Western Electric Company) 及開落電盤及電器供給公司 (Kellogg Switchboard and Supply Company) 中國電氣公司為中美合辦多由西方電器公司所指揮在京滬製造電話供給電動機發電機以及其他電器均供給以美國奇異電氣公司威司汀好司電器廠 (Westinghouse Electric Company) 外有中國西門子公司 (即 Siemens China, Co. 為德國 Siemens-Rheinlbe-Schuckert-Union 之中國代表) 亦占勢力其餘如德國之謨吉益公司 Allgemeine Electricitaets-Gesellschaft, 在中國為 Zedelius, Westphal

& Co. 所代表) 英國之 The General Electrical Company, Ltd, London, 久勝洋行 (British Electrical & Engineering Co. of China, Ltd) 瑞士之 Ateliere de Construction Oerlikon, 東方代表為 Siber Hegner and Company, 以及日本之三井洋行 (The Mitsubishi Electrical Engineering Co. Ltd), 均在中國市場頗為活動。

電池可謂屬於電化工業上海交通部電料廠之胡國光乾濕電池已為國內電報電話所通用上海之中國蓄電池製造廠亦歸胡君監製外有上海之大東電池製造廠及潭澤蓄電池廠。

電鍍則各銀樓及機器廠均多能之以限於銀鍍銅之電鍍為多英國 Birmingham 之坎寧公司 (Canning and Co) 專於機械電鍍之裝置及設備并配成藥品出售以便應用使毫無化學知識者亦良能之其上海等處均有經理若精細鍍銀上海有美記華珍公司出所謂鑽石白金電刻屏軸仿古器皿電鍍銀像等甚為優美觀其說明所用原料為銀銅木料硝酸鹽酸夾銀以紋銀二成半純銅七成半合成電刻藥水以硝酸二成半蒸汽水七成半合成電刻藥粉以松香六分地腦紛四分合成電刻墨膏以烏煙魚油松節油合調濃淡以適用為度製造手續先以人工製成模型用電刻墨膏繪圖再以電刻藥粉刷乾文火烘之使墨膏與藥粉熔合冷後即成一種堅漆能抵抗電刻藥水使不致侵蝕成凹凸模型所作字畫顯然留存然後用人工磨光使亮滑再行裝潢即是。

電氣之應用於精鍊金屬者以余所知只有天津造幣廠之精銅廠規模頗大至於電氣之應用於化學藥品之製造則只有漢口之熾昌硝磺公司電解製造氯氣氫鉀以供火柴藥料若燐燒鹼漂白水等亦曾有人試辦惟乃係最小規模以致屢開屢輟並無成績之可言。

夫電氣工業之在中國今呈勃興之象電燈已不難遍布全國電

動正經積極採用電車亦漸擴充然則電化工業果何如最顯著之電解藥品如苛性鈉，次亞氯酸物，氯酸物，氯氣，氫氣，鈉，鈣等電化冶金如精銀，精銅，精鋁，精錫，鐵合金，特種鋼等電爐產物如電石，磷，矽，二硫化炭，炭，剛石，鋁，鋼，石，塔，砂，石，器，筆，炭，人造肥料等皆賴電氣化學之功其範圍則又至廣也其方法多甚簡單也無論大規模或小規模亦多可以舉辦惟在洞悉電氣與化學反應之原理茲書所述詳於製造之方法以及所用電池及電爐之構造關於電學及化學之原理則讀者須先有根底或詳考他著以補充之若電學與化學互相關係之處則亦僅稍具大意而已讀者如更有理論電氣化學之根底并具機械之知識則於此作之實行應用可操過半矣。

民國十三年一月一日

吳承洛 湖東

誌于國立北京工業大學

應用電氣化學目 錄

| | 圖 數 | 頁 數 |
|----------------------------|-----|-------|
| <u>導引</u> | ... | 1-2 |
| 電能與化能 | ... | 1 |
| 電解電熱與電射 | ... | 1-2 |
| 度量衡及能之單位互變表 | ... | 2-3 |
| 電化工業普通參考書... .. | ... | 3-4 |
| <u>第一編 電解工業</u> | ... | 5-127 |
| <u>第一章 電解通論</u> | ... | 5-26 |
| 傳電體與電液 | ... | 5-8 |
| 電子傳電體與電解傳電體 | ... | 6 |
| 溶液之傳電度表 | ... | 7 |
| 電解法 | ... | 8 |
| 電液游子 | ... | 8 |
| 電極... .. | ... | 8-9 |
| 電池隔膜 | ... | 9 |
| 電解律 (Faradays Laws) | ... | 9-10 |
| 電化等量與化學等量表 | ... | 11 |
| 電流密度 | ... | 11 |
| 電流效率 | ... | 12 |
| 電能效率 | ... | 12 |
| 單應電解 | ... | 12-13 |
| 複應電解 | ... | 13 |
| 分解電壓 | ... | 13-15 |
| 分解電壓表, 化合物之 | ... | 14-15 |

| | 圖 數 | 頁 數 |
|--|-----|-------|
| 合成熟與分解電壓 | ... | 15-17 |
| 溶解電壓及表 | ... | 17-19 |
| 偏極作用及反背作用 | ... | 19-20 |
| 過量電壓及表 | ... | 20-21 |
| 電解氯化及還原 | ... | 21-23 |
| 游子遷徙之速度(遷徙數)及表 溶劑之誘電性及誘電恆數表 | ... | 23-26 |
| 電化工業參考雜誌 | ... | 26 |
| 第二章 量電池 (Coulometers) | ... | 27-31 |
| 銀極量電池(Rayligh 及 Richards) | 1 | 27 |
| 銅極量電池 | 2 | 27-28 |
| 汞極量電池 | 3 | 28-29 |
| 鉛極量電池 | — | 29 |
| 分水量電池 (Bunsen 氏) | 4 | 29-30 |
| 容量水分量電池 (Kohlrausch) | 5 | 30 |
| 容量水分量電池 (Oettel) | 6 | 30-31 |
| 銀滴量池電 (Kistiakowsky) | 7 | 31 |
| 第三章 標準電池 (Standard Cells) | ... | 32-35 |
| Daniell 標準電池 | ... | 32 |
| Weston 標準電池(鎳極電池) | 8 | 33 |
| Clark 標準電池 | 9 | 34-35 |
| Helmholtz 電池(甘汞電池) | ... | 35 |
| 第四章 發電池 (Batteries) | ... | 36-46 |
| 原電池 | ... | 36-42 |

| | 圖 數 | 頁 數 |
|----------------------------------|-----|-------|
| Daniell 電池 | 10 | 36 |
| 比重電池 | 11 | 36-37 |
| Grove-Bunsen 電池 | | 37 |
| 重鉻酸電池(Grenet 式) | 12 | 37-38 |
| 兩液鉻酸電池(Fuller 式) | 13 | 38 |
| Lalande 電池(Edison 式) | 14 | 38-39 |
| Leclanche 電池(Samson 池) | 15 | 39 |
| 乾電池 | | 39-40 |
| 燃料電池 | | 40-42 |
| Mond-Langer 電池 | 16 | 42 |
| Jungner 電池 | | 42 |
| Jacques 電池 | | 42 |
| 氫氣電池 | | 42 |
| 蓄電池 | | 42-46 |
| 鉛極蓄電池(酸液電池) | | 42-44 |
| Plante 極版 | 17 | 44 |
| Faure 極版 | 18 | 44 |
| 鎳極蓄電池(鹼液電池, Edison 式) | 21 | 44-46 |
| 鎳陽極 | 19 | 45 |
| 鐵陰極 | 20 | 46 |
| 電池參考書... .. | | 46 |
| 第五章 電解製造氫氣及氯 氣 | | 47-51 |
| 氫氣與氯氣電解製造之計算 | | 47-48 |

| | 圖 數 | 頁 數 |
|-------------------------|-------|---------|
| Schmidt 電池 | 22—23 | 49 |
| Garuti-Pompli 電 | 24—25 | 49 |
| Shoop 電池 | 26 | 49—50 |
| Schuckert 電池 | | 50 |
| I. O. C. 電池 | 27 | 50 |
| Levin 電池 | 28 | 50—51 |
| 參考書 | | 51 |
| 第六章 電鍍與電型 | | 52—68 |
| 電鍍 | | 52—55 |
| 電鍍工廠之佈置 | 29 | 52 及 54 |
| 空氣攪拌電鍍池機械 | 30 | 53 |
| 電極擺動裝置 | 31 | 53 |
| 緣器 | 32 | 53 |
| 旋桶鍍器 | 33 | 54 |
| 鍍鎳 | | 55—57 |
| 鍍銅 | | 57—58 |
| 鍍鋅 | | 58—59 |
| 鍍錫 | | 59—60 |
| 鍍黃銅 | | 60—64 |
| 鍍銀 | | 64—66 |
| 鍍金 | | 66—67 |
| 電型 | | 67—68 |
| 臘製模型 | 34 | 67 |
| 射光鏡型模 | 35—36 | 67—68 |
| 電鍍與電型參考書 | | 68 |

| | 圖 數 | 頁 數 |
|--------------------------|--------|-------|
| 第七章 電解分析 | ... | 69-70 |
| 旋轉電極分析用裝置 | 37 .. | 63 |
| 靜止電極分析用裝置 | 38 .. | 63 |
| 汞極分析裝置 | 41 ... | 63 |
| 陰極旋轉裝置 | 42 ... | 70 |
| 電解分析實驗裝置 | 39-40 | 69 |
| 換液用吸虹 | 43 ... | 70 |
| 加液加熱電解裝置 | 44 ... | 70 |
| 第八章 電解製煉金屬 | ... | 71-85 |
| 銅 | ... | 71-75 |
| Hoepfner 煉銅電池 | 45 .. | 72 |
| 精銅電池流拌裝置 | 46 ... | 74 |
| 繹絡式精銅電池 | 47 ... | 74 |
| 平行式精銅電池 | 48 ... | 75 |
| 鉛 | ... | 75-77 |
| Salom 煉鉛電池 | 49 .. | 75-76 |
| 氮氧化物法煉鉛電池 | 50 ... | 76 |
| 過氧酸物法 | ... | 76 |
| 氟矽酸法 (Betts) | ... | 76-77 |
| 鋅 | ... | 77-79 |
| 鎳 | ... | 79-80 |
| 銀 | ... | 80-81 |
| Moebius 精銀電池 | 51 ... | 80 |
| Balbach-Thum 精銀電池 | 52 ... | 80-81 |
| Dietzel 精銀電池 | 53 ... | 81 |

| | 圖 數 | 頁 數 |
|----------------------------|------|-------|
| 金 | ... | 81— |
| 錫 | ... | 82—83 |
| 鐵 | ... | 83 |
| 鎳 | ... | 83 |
| 鎳 | ... | 83 |
| 鈹 | ... | 83—84 |
| 鋁 | ... | 84—85 |
| Hall-Heroult 煉鉛熔焊電池 | 54 | 84 |
| 電解製煉金屬參考書 | ... | 85 |
| 第九章 電解製造鹼類金屬 | ... | 86 |
| 鈉與鉀 | ... | 86—89 |
| Castner 電池 | 55 | 86—87 |
| Darling 電池 | 56 | 87—88 |
| Becker 電池... .. | ... | 88 |
| Borcher 電池... .. | 57 | 88 |
| Ashcroft 電池 | 58 | 88—89 |
| Carries 電池.. .. | 58 a | 89 |
| Virginia 電池 | 58 b | 89 |
| 鈣 | ... | 89—90 |
| Seward-Kügelgen 電池 | 59 | 90 |
| 鋇與銻 | ... | 90 |
| 鈹 | ... | 90—91 |
| Tucker 電池... .. | 39 a | 91 |
| Muthmann 電池... .. | 59 b | 91 |
| 銦 | ... | 91 |

| 第十章 電解製造苛性鹼及 | 圖 數 | 頁 數 |
|--------------------------------|----------|-----------|
| <u>氯氣</u> | | .. 92-105 |
| 隔膜電池 | | .. 93-98 |
| Griesheim-Elektron 電池... .. | .. 60-62 | .. 93-94 |
| Hargreaves-Bird 電池 | .. 63 .. | .. 94 |
| Townsend 電池 | .. 64 .. | .. 95 |
| Outhenin-Chalaudre 電池 | | .. 96 |
| Le Seur 電池 | .. 65 .. | .. 96 |
| Mc Donald 電池 | .. 66 .. | .. 96 |
| Billiter-Siemen 電池 | .. 67 .. | .. 97 |
| Finlay 電池 | .. 68-69 | .. 97-98 |
| Nelson 電池 | .. 70 .. | .. 98 |
| 水銀電池 | | .. 98-100 |
| Castner-Kellner 電池 | .. 71 .. | .. 98-99 |
| Kellner 氣壓電池 | | .. 99 |
| Jaice 電池 | | .. 99 |
| Solvay-Kellner 電池... .. | .. 72 .. | .. 99 |
| Rhodins 電池 | .. 73 .. | .. 99-100 |
| Whiting 電池 | | 100 |
| Edser-Wilderman 電池 | .. 74 .. | 100 |
| 鐘形電池 | | 100-101 |
| Aussig-Bell 電池 | .. 75-77 | 101 |
| Billiter-Leykam 電池 | .. 78 .. | 101 |
| 熔液電池 | | 101 |
| Acker 電池 | .. 79 .. | 101-102 |

| | 圖 數 | 頁 數 |
|--------------------------------|-------|---------|
| 電池比較表 | ... | 103 |
| 苛性液之蒸濃 | 80 | 104 |
| 液態氯氣 | ... | 104-105 |
| 氯氣變液機 | 81 | 104-105 |
| Schütze 雙動氣壓機 | 82 | 105 |
| 第十一章 漂白劑, 氯酸物及 | | |
| <u>過氯酸物</u> | | 106- |
| 漂白粉 | | 106-108 |
| 漂白粉之製造 | | ... |
| Hasenclever 製漂白粉旋筒機械 | 83 | 109-110 |
| 純淨次亞氯酸鈣之製造 | | 110 |
| 電解製造次亞氯酸物 | | 110-111 |
| Kellner 電池 | 84-88 | 111 |
| Haas-Ottel 電池 | 89 | 112 |
| Schuckert 電池 | 90 | 112 |
| Shoop 電池 | | 112 |
| Allen-Moore 電池 | 91-92 | 113 |
| 電解漂白 | | 113 |
| Siemen-Halske 電解漂白廠 | 93-94 | 113 |
| 次亞氯酸物之應用 | | 113 |
| 氯酸物及過氯酸物 | | 113-116 |
| Gall-Montlaux 電池 | | 114 |
| Gibb 電池 | 95 | 114-115 |
| Lederlin-Corbin 電池 | 96-97 | 115 |
| 過氯酸物 | | 115-116 |

| | 圖 數 | 頁 數 |
|--------------------------------------|-----|---------|
| 氨基酸及鹼類參考書 | ... | 116 |
| 第十二章 其他無機化合物之 | | |
| 電解製造法 | | 117—122 |
| 溴素及溴酸物 | | 117—118 |
| Kossuth 電池 | 98 | 117 |
| 氟素 | | 118 |
| Poulenc Frères 電池 | 99 | 118 |
| 碘 | | 118—119 |
| 氫氯化銅 | | 119 |
| 硫酸鉛 | | 119 |
| 白鉛 | | 119 |
| 鎘黃 | | 119 |
| 過氯化鉛 | | 119 |
| 過炭酸鹽 | | 120 |
| 氫氯化氨 | | 120 |
| 次亞硫酸鹽 | | 120 |
| 過硫酸及過氯化氫 | | 120—121 |
| 過錳酸鉀 | | 121 |
| Salzbergwerke new Stassfurt 電池 | 100 | 121 |
| 赤血鹽 | | 121—122 |
| 硝酸 | | 122 |
| 參考書 | | 122 |
| 第十三章 電解法製造有機 | | |
| 化合物 | | 123—127 |
| 三碘一炭酸(Iodoform) | | 123 |

| | 圖 數 | 頁 數 |
|---|--------|---------|
| Anthraquinone | ... | 123—124 |
| Vanillin (香草)... .. | ... | 124—125 |
| 異三炭醇 (Isopropyl alcohol) | ... | 125 |
| 氯醋酐 (Chloral) | ... | 125 |
| 糖精... .. | ... | 125 |
| 硝化物之還原及染料 | ... | 125—126 |
| Diazo 化物及染料 | ... | 126 |
| 龍腦... .. | ... | 126 |
| 有機電化參考書 | ... | 127 |
| 第二編 電熱工業 | ... | ... |
| 第一章 電爐 | ... | 128—137 |
| 弧光電爐 | ... | 128—129 |
| 獨立弧電爐 | 101 .. | 128 |
| 直接熱單弧電爐 | 102 .. | 129 |
| 直接熱兩弧繹絡電爐 | 103 .. | 129 |
| 阻力電爐 | ... | 129—130 |
| 電管爐 | 104 .. | 129 |
| 坩堝電爐 | 105 .. | 129 |
| Thomson-Fitzgerald 電爐(非接觸 阻電物)... .. | 106 .. | 129—130 |
| Borchers 電爐(接觸阻電物) | 107 .. | 130 |
| Tone 電爐(阻電物面積加大) | 108 .. | 130 |
| Cowles 電爐(載物阻電物)... .. | 109 .. | 130 |
| Heroult 電爐(一極與熔物接觸) | 110 .. | 130 |
| De Lavel 電爐 (兩極均與熔物 | ... | ... |

| | 圖 數 | 頁 數 |
|-------------------------|-----------|----------|
| 相接觸)... .. | 111 ... | 130 |
| Hering 電爐(熔物波動) | 112-113 | 130 |
| 電解電爐 | 114 ... | 131 |
| 電爐之分類 | 115 ... | 131--132 |
| 氣壓電爐 | | 133 |
| Hutton 電爐 | 115 a ... | 133 |
| 真空電爐 | | 133 |
| Arsen 電爐 | 115 b ... | 133 |
| 電爐熱度 | | 133 |
| 火爐生熱效率 | | 133 |
| 燃料熱力比較 | | 133-134 |
| 耐火物料 | | 134-135 |
| 物質之傳熱度與抵熱度比較表 | | 135-136 |
| 阻電物料度表 | | 136 |
| 電爐參考書 | | 137 |
| 第二章 炭,矽,鋁,硫,磷之電 | | |
| 爐產物 | | 138-141 |
| 炭剛石 Carborundum | | 138-141 |
| 炭剛石電爐... .. | 116-117 | 138 |
| 炭剛火砂 | | 139 |
| 磨擦料 | | 140 |
| 矽化炭剛石 (Silundum)... .. | | 141 |
| 氯化矽炭 (Siloxicon) | 118-119 | 141-142 |
| 一氯化矽 (Monox) 及電爐... .. | 120 ... | 142 |
| 矽及電爐 | 121 ... | 142-143 |

| | 圖 數 | 頁 數 |
|--|---------|---------|
| 筆炭及電爐... .. | 122 | 143—145 |
| 筆炭模型電爐 | 123 | 144—145 |
| 鋁剛石 (Alundum) | 124 | 145 |
| 熔過砂 | ... | 145—146 |
| Paget 電爐 | 125 | 146 |
| 玻璃及電爐 | 126 | 146 |
| 重硫化炭 | ... | 146—147 |
| Taylor 電爐... .. | 127—128 | 147 |
| 磷 | ... | 147—149 |
| Readman-Parker 電爐 | 129 | 147—148 |
| Electric Reduction Co. 電爐 | 130 | 148 |
| Compagnie Electrique du Phos- phore 電爐 | 131 | 148 |
| 黃磷, 白磷, 紅磷, 黑磷, 紫磷, 赤磷 | ... | 148—149 |
| 第三章 炭化鈣及其誘導物 | ... | 150—157 |
| 炭化鈣(電石) | ... | 150—152 |
| Alby 電爐 | 132 | 150 |
| 刺流電爐 | 133 | 150 |
| Horry 電爐 | 134 | 150 |
| Gin-Leleux 電爐... .. | 135 | 150—151 |
| 炭化鈣工廠佈置 | 136 | 151 |
| 電石氣 (Acetylene gas) | ... | 151 |
| Cyanamide | ... | 152— |
| Westeregelt 電爐 | 137 | 152 |
| 人造肥料 | ... | 153—154 |

| | 圖 數 | 頁 數 |
|-----------------------------|----------|---------|
| 鎊與氮化物 | 138 ... | 154 |
| 氮化物 | | 154—155 |
| 炭化鈣用途表 | | 156 |
| 炭化鈣參考書 | | 157 |
| 第四章 空氣中氮素之固定 | | 158— |
| 氮化法 | | 158— |
| Bradley Lovejoy 電爐 | 139 ... | 158—159 |
| Birkeland-Eyde 電爐 | 140—141a | 159—160 |
| Pauling 電爐 | 142 ... | 160 |
| Schönherr 電爐 | 143 ... | 161 |
| Häusser 法 | | 161—162 |
| 氮化法製造硝酸之工廠佈置 ... | 144 ... | 162—163 |
| 氮化法 | | 163— |
| 媒觸法 | | 163— |
| B, A, S, F, 電爐... .. . | 145 ... | 164 |
| Cyanamide 法 | | 165 |
| 氮化法 | | 165—166 |
| Serpek 電爐... .. . | 146 ... | 165 |
| B, A, S, F, 法 | | 166 |
| Landmark 法 | | 166 |
| 氮化法 | | 167 |
| 氮化氮氣法... .. . | | 167—168 |
| Oswald-Brauer 氮化器 | 147 ... | 168—169 |
| Frank-caro 氮化器 | 149 ... | 169 |
| Kaiser 氮化器 | 150 ... | 169 |

| | 圖 數 | 頁 數 |
|-------------------------------|---------|---------|
| 氮氣氯化製成硝酸... .. | ... | 171—172 |
| 由氮氣製造硝酸之成本 | ... | 169—171 |
| 由空氣固定氮素之耗電 | ... | 173—176 |
| 氮氣固定法參考書... .. | ... | 177 |
| 第五章 鐵鋼 | ... | 178—186 |
| 鍊鐵 | ... | 178 |
| Trollhättan 電爐 | 151 ... | 178 |
| Stassano 電爐 | 152 ... | 178 |
| Keller 電爐 | 153 ... | 178 |
| 鍊鋼 | ... | 178—182 |
| Heroult 電爐... .. . | 154 ... | 178 |
| Grönwall 鍊鋼電爐(Electro-metals) | 155 ... | 179 |
| Keller 鍊鋼電爐... .. . | 156—157 | 179 |
| Girod 鍊鋼電爐... .. . | 158—159 | 180 |
| Kjellin 感應電爐 | 160—161 | 180 |
| Colby 電爐 | 162 ... | 180—181 |
| Grönwall 感應電爐 | 163—164 | 181 |
| Rochling-Rodenhauser 感應電爐 ... | 165—166 | 181—182 |
| Gin 抵抗電爐 | 167—168 | 182 |
| Evan-Stansfield 弧光電爐 | 169—170 | 182 |
| Keeney 試驗電爐 | 171—172 | 182 |
| 鐵之合金 | ... | 182—183 |
| 鐵矽鎂 | ... | 183—184 |
| 鐵矽鎂電爐... .. . | 173 ... | 183 |
| 鐵矽鎂三相電爐 | 174 ... | 183 |

| | 圖 數 | 頁 數 |
|------------------------------|-----|----------|
| 鐵銻銼 | ... | 184--185 |
| 鐵鎊銼 | ... | 185 |
| 鐵銼銼 | ... | 185--186 |
| 鐵鋇銼 | ... | 186 |
| 鐵鈦銼 | ... | 186 |
| 第六章 電熱製煉鋅,鉛,銅, | | |
| 鎳,錫等金屬 | | 187--192 |
| 鋅 | | 187--191 |
| Cowles 蒸鋅電爐 | 175 | 187 |
| Laval 電爐 | 176 | 187 |
| Salgues 煉鋅電爐 | 177 | 187 |
| Snyder 感應電爐 | 178 | 187 |
| 藍粉 | | 188 |
| Snyder 液態鋅電爐 | 179 | 188--189 |
| Côte-Pierron 電爐 | 180 | 189 |
| Imbert 製鋅法 | | 189 |
| Thomson-Fitz gerald 抵抗電爐 ... | 181 | 189--190 |
| Johnson 製鋅電爐 | 182 | 190 |
| Thierry 煉鋅爐 | 183 | 190 |
| 銅 | | 190--191 |
| 鎳 | | 191--192 |
| Morrison 製鎳電爐 | 184 | 191 |
| 錫 | | 192 |
| 鉛 | | 192 |
| 電爐冶金參考書 | | 192 |

| | 圖 數 | 頁 數 |
|--------------------------|---------|---------|
| 第七章 <u>電燈</u> | ... | 193—197 |
| 電燈球 | ... | 193 |
| 抽氣筒 | ... | 193 |
| 炭絲電燈 | ... | 194 196 |
| 金屬絲電燈... .. | ... | 194,196 |
| 惰氣電燈泡... .. | ... | 195 |
| 電燈參考書... .. | ... | 197 |
| 第三編 <u>雷射</u> | ... | 198—206 |
| 第一章 <u>臭氣</u> | ... | 198— |
| 熱力法製造臭氣 | ... | 198 |
| 電解法製造臭氣 | ... | 198—199 |
| 光化法製造臭氣 | ... | 199 |
| 雷射法製造臭氣 | ... | 199 |
| Siemens-Halske 法 | 185 ... | 199 |
| Otto 法 | 188 ... | 199 |
| Tindal-de Vrise | 186—187 | 199—200 |
| Tindal 法 | 189 ... | 200 |
| Abraham-Marmier 法 | 190 ... | 200 |
| Vcsmaer 法 | 191 ... | 200 |
| Howard-Bridge 法 | 192 ... | 200 |
| Gérard 法 | 193 ... | 200 |
| 臭氣之應用... .. | ... | 200—201 |
| 臭氣精水 | ... | 201 |
| 面積接觸法... .. | 194 ... | 201 |
| 密切混合法... .. | 195 ... | 201 |

| | 圖 數 | 頁 數 |
|---------------------------|---------|---------|
| H ward-Bridge 法 | 196 ... | 201—202 |
| 注射法 | 197 ... | 202 |
| Ozonair 臭氟器 | | 202 |
| 空氣之潔淨 | 198 ... | 203 |
| 臭氟參考書 | | 203—204 |
| 第二章 電氣沉澱 | | 205—206 |
| 煉銅廠之電氣沉澱設計 | 199—200 | 205—206 |
| 附錄 | | |
| 原子量及電化等量表 | | 207—214 |
| 電化英漢名詞對照索引 | | 231— |

(目錄終)

導 引

電能與化能 (Electrical and Chemical Energy)

工作之能，可分為數種，曰

- (一) 機能 Mechanical energy 為機械機關所發生之能力
- (二) 動能 Kinetic energy 為走動運行所發生之能力
- (三) 位能 Potential energy 為由高墜下所發生之能力
- (四) 熱能 Thermo-energy 為火焰炙熱所發生之能力
- (五) 光能 Radiant energy 為光線射照所發生之能力
- (六) 電能 Electric energy 為電流通過所發生之能力
- (七) 化能 Chemical energy 為化學變化所發生之能力

諸能皆能互相變化，而電氣化學，即電能與化能互相利用及互相變化之學也。若應用電氣化學者，即討論以電氣化學之理論施諸工業製造之學術及方法也。但化能之發生，亦不盡恃電能之直接作用，有時亦間接賴電能所發生之熱能或光能以完成化學反應。今當根據之以分類為三。

(一) 電解 Electrolysis 應用電能以發生化能，或化能以發生電能者屬之。

(二) 電熱 Electro-thermic 應用電能以發生熱能，再發生化能者屬之。

(三) 電射 Electric discharge 應用電能以發生光能，再發生化能者屬之。

屬於電解者，為量電池，標準電池，發電池，氫氣及氟氣電池等之製造，電鍍與電型電化分析以及電解法製煉普通金屬，鹼類金屬，苛性鹼與氯氣，漂白粉與氯氧化物，并其他無機化合物與有機化合物(等)。

屬於電熱者，則為各種電爐之構造，以供製造炭，剛石，筆炭，熔鉛

砂,塔砂,玻璃,碳化鈣,磷,二硫化炭,鐵砂,鎂,鈦,鋼,鋅,鎳,人造肥料,以及固定空氣中之氮素爲氨化物,氟化氫及硝酸與亞硝酸等。

若屬於電射者則只及臭氧之製造與電氣沉澱,將分述之。

附錄度量衡及能之單位互變表：—

度: 1 meter (m) 公尺 = 100 Centimeters (cm) = 3.125 營造尺

= 3.281 英尺 (ft.) = 39.37 英寸 (in.)

1 kilometer (km) = 0.62137 (mile) 英里

1 inch (in) 英寸 = 2.54 cm.

1 foot (ft) 英尺 = 12 英寸 = 0.3048 meter

1 mile 英里 = 1.60935 kilometers

量: 1 liter (l) = 1000 cubic centimeters (c.c.) = 61.02 (cu. in.) 方英寸

1 c. c. = 0.03052 立方寸(營造尺)

1 cubic inch (cu. in.) = 0.01639 liter

1 gallon = 4.546 liters

衡: 1 kilogram (kg) = 1000 grams (gm) = 2.2046 Pounds (lb.) 磅

1 gram = 0.03527 ounce (oz) = 0.02681 兩 (庫秤)

1 ounce (oz) = 28.35 grams

1 兩 = 37.301 grams

1 長噸 (long ton) = 2240 磅

1 短噸 (short ton) = 2000 磅

1 公噸 (metric ton) = 1000 kg

1 ounce troy = 31.104 grams

能: 1 gram-calorie = 4.184×10^7 ergs

1 kilogram-calorie = 1000 gram-calories = 427.3 kilogram meters

· 1 B. T. U. = 778.8 foot pounds.

1 joule = 10^7 ergs = 0.2387 gram-calorie

1 kilowatt = 1000 watts = 1.34 H. P. (馬力)

1 H. P. = 550 foot pounds = 746 watts.

1 metric H. P. = 736 watts.

1 H. P. = 1.014 metric H. P. (公馬力)

電化工業普通參考書

1. Faraday - Experimental Researches on Electricity
2. Danneel - Electro-Chemistry,
3. Gore - Electro-Chemistry.
4. Le Blanc - Text Book of Electro-Chemistry
5. Lefferts - Electro-Chemistry, General Theory
6. Lüpke - Elements of Electro-Chemistry
7. Arrhenius - Mc Crea-Text book of Electro-Chemistry.
8. Oswald - History of Electro-Chemistry
9. Allmand - Applied Electro-Chemistry
10. Allyn - Elementary Applied Electro-Chemistry
11. Thompson - Applied Electro-Chemistry
12. Burgess and Gravens - Applied Electro-Chemistry
13. Haber - Grundriss der Technischen Electro-Chemie
14. Askenasy - Einführung in die Technische Electro-Chemie
15. Aschroff - Study of Electro-thermal and Electrolytic Industries
16. Wiechman - Notes on Electro-Chemistry
17. Blount - Practical Electro-Chemistry
18. Perkin, - Practical Methods of Electro-Chemistry
19. Noyes, - Electrical Conductivity of Aqueous Solutions
20. McBain - Electro-Chemistry of Non-aqueous Solutions

21. Scudder - Electrical Conductivity and Ionization Constant of Organic Compounds
22. Hering and Getman - Standard Table of Electro-Chemical Equivalents and Their Derivatives
23. Oettel - Introduction to Electro-Chemical Experiment
24. Lorenz Elektro-Chemisches Praktikum
25. Watts - Laboratory Course in Electro-Chemistry
26. Martin - Industrial and Manufacturing Chemistry
27. Rogers - Industrial Chemistry
28. Dammer - Chemische Technologie der Neuzeit
29. Thorpe - Dictionary of Applied Chemistry

第一編 電解工業

第一章 電解通論

傳電體 (Conductors) 與 電液 (Electrolytes)

物質之能傳電者曰傳電體 (Conductors), 其不能傳電者曰非傳電體 (Non-Conductors), 或曰隔電體 (Insulators)。傳電體之阻電力 (Resistance) 較少, 故能傳電, 而隔電體之阻電力頗大, 故傳電力頗少。今比較金屬之傳電力, 銀最易傳電令為 100。

| | |
|--------------|-------------|
| 銀 (Ag) 100.0 | 鐵 (Fe) 16.8 |
| 銅 (Cu) 99.9 | 鎳 (Ni) 13.1 |
| 金 (Au) 77.9 | 錫 (Sn) 12.4 |
| 鋁 (Al) 56.1 | 鉛 (Pb) 8.3 |
| 鋅 (Zn) 29.0 | 銻 (Sb) 4.6 |
| 鈳 (Pd) 18.4 | 汞 (Hg) 1.6 |
| 鉑 (Pt) 18.0 | |

若以筆炭與由製煤氣所得焦炭之傳電力亦與上列諸金屬而比較之, 則筆炭之傳電率為 0.07+ 而焦炭為 0.04+。今再將金屬, 筆炭, 木炭, 濕地等傳電體與他種不易傳電之物質比較, 則可得下列傳電力之次序, 前者為傳電體, 後者為非傳電體。

| | |
|------|-------|
| 1 金屬 | 8 大理石 |
| 2 筆炭 | 9 石灰 |
| 3 木炭 | 10 磚 |
| 4 濕地 | 11 磁器 |
| 5 水 | 12 草 |
| 6 木 | 13 油 |
| 7 石棉 | 14 玻璃 |

(4)

電 化 工 業

| | |
|--------|-------|
| 15 紙 | 20 臘 |
| 16 羊毛 | 21 硫磺 |
| 17 蠶絲 | 22 松香 |
| 18 石英 | 23 橡皮 |
| 19 地瀝青 | 24 蟲膠 |

凡金屬之傳電性，皆因溫度增加而減少。若氯化物、筆炭、木炭及溶液與熔液等，則其傳電性乃因溫度增高而亦增加。

傳電體可因其傳電方法之不同而分爲二類。第一類多爲固體，即如上所列之金屬與其氯化物、硫化物及筆炭、木炭等。其傳電也，並無物質之流動，稱爲電子傳電體 (Electronic Conductors)。若第二類則多爲液體，全恃電解作用 (Electrolysis) 其傳電也，有物質隨之流動，是爲電解傳電體 (Electrolytic Conductors)。凡酸、鹽基與鹽之溶液 (Solution)，及鹽與鹽基之熔液 (Fusion) 皆屬之。溶液之傳電性因濃度增高而減少。今舉數種普通鹽酸及鹼之水溶液，比較其傳電度如表。(濃度 N 乃指 Normal Solution 而言)

| 濃度 | 氯化鉀 | 氯化鈉 | 硝酸鉀 | 硝酸銀 | 硫酸銅 | 硫酸 | 鹽酸 | 醋酸 | 苛性鉀 | 氨水 |
|--------|--------|--------|------------------|-------------------|---------------------------------|--|-------|----------------------|-------|--------------------|
| N | KCl | NaCl | KNO ₃ | AgNO ₃ | $\frac{1}{2}$ CuSO ₄ | $\frac{1}{2}$ H ₂ SO ₄ | HCl | CH ₃ COOH | KOH | NH ₄ OH |
| 0.0001 | 129.07 | 108.10 | 125.50 | 115.01 | 109.95 | — | — | 107 | — | 66 |
| 0.0002 | 128.77 | 107.82 | 125.18 | 114.56 | 107.90 | — | — | 80 | — | 53 |
| 0.0005 | 128.11 | 107.18 | 124.44 | 113.88 | 103.56 | 368 | — | 57 | — | 38 |
| 0.001 | 127.34 | 106.49 | 123.65 | 113.14 | 98.56 | 361 | 377 | 41 | 234 | 28 |
| 0.002 | 126.31 | 105.55 | 122.60 | 112.07 | 91.94 | 351 | 376 | 30.2 | 233 | 20.6 |
| 0.005 | 124.41 | 103.78 | 120.47 | 110.03 | 80.98 | 330 | 373 | 20.0 | 230 | 13.2 |
| 0.01 | 122.43 | 101.95 | 118.19 | 107.80 | 71.74 | 308 | 370 | 14.3 | 228 | 9.6 |
| 0.02 | 119.96 | 99.62 | 115.21 | — | 62.40 | 286 | 367 | 10.4 | 225 | 7.1 |
| 0.05 | 115.75 | 95.71 | 109.86 | 99.50 | 51.16 | 253 | 360 | 6.48 | 219 | 4.6 |
| 0.1 | 112.03 | 92.02 | 104.79 | 94.33 | 43.85 | 225 | 351 | 4.60 | 213 | 3.3 |
| 0.2 | 107.96 | 87.73 | 98.74 | — | 37.66 | 214 | 342 | 3.24 | 206 | 2.30 |
| 0.5 | 102.41 | 80.94 | 89.24 | 77.5 | — | 205 | 327 | 2.01 | 197 | 1.35 |
| 1 | 98.27 | 74.35 | 80.46 | 67.6 | 25.77 | 198 | 301 | 1.32 | 184 | 0.89 |
| 2 | 92.6 | 64.8 | 69.4 | — | — | 183.0 | 254 | 0.80 | 160.8 | 0.532 |
| 3 | 88.3 | 56.5 | 61.3 | — | — | 166.8 | 215 | 0.54 | 140.6 | 0.364 |
| 5 | — | 42.7 | — | — | — | 135.0 | 152.2 | 0.285 | 105.8 | 0.202 |

繼
上
記
種

熔液之傳電性亦可舉例如下：

| 鹽類 | 溫度 | 傳電度 |
|---------------------|----------------------|-------|
| 硝酸鉀 KNO_3 | 350°C | 44.9 |
| 硝酸鈉 NaNO_3 | 350° | 68.0 |
| 硝酸銀 AgNO_3 | 350° | 60.9 |
| 氯化鉀 KCl | 750° | 93.6 |
| 氯化鈉 NaCl | 750° | 136.3 |

電解 (Electrolysis)

以電流通過可以傳電之溶液稱爲傳電液 (Electrolyte)，簡稱電液則電液中之化合物被分解而爲兩份如氫或金屬則向陰極而分出氟或酸根原子團則向陽極而分出，是謂電解法。

電液 (Electrolyte)，可爲物質之溶液 (Solution) 或熔液 (Fusion)，乃屬第二類傳電體其中之分子分解而爲兩種性質相反之游子 (Ions)，一帶正電一帶負電電流之被傳導乃因游子之轉運。

游子之向陽極 (Positive Electrode) 而遷徙者曰陰游子 (Anions)，爲電負性 (Electronegative) 之原素或原子團如 I Cl F , Br , S , SO_4 , SiF_6 , NO_3 , OH , O 等其向陰極 (Negative Electrode) 而遷徙者曰陽游子 (Cation)，爲正電性 (Electropositive) 之原素如 H 及金屬等。

電極 (Electrodes) 爲第一類傳電體所製如筆炭金屬等乃用以導電流而入於第二類傳電體所爲之電液并由之而導出導電流而入於電液之電極曰陽極 (Anode)，爲正電極，乃陰游子分出之所其由電液而導出電流之電極則曰陰極 (Cathode)，爲負電極，乃陽游子分出之所在陽極之化學變化爲氟化作用 (oxidation，即 Aduction)，而在陰極之化學變化則爲氫化作用 即還原作用 (Reduction)。

盛電液之瓶、桶、罐等通稱電池 (Electrolytic Cells), 或 (Batteries)。電池中陰極部與陽極部之電液有時須用毫孔之物如石棉或矽酸鉛等以隔別之，俾電液不能通過，但游子可以自由出入，此隔物稱爲隔膜 (Diaphragms)

工業所用之陰極常以鐵及筆炭爲之，白金太貴，故不常用，銅絲曾用爲製鹼電池之陰極，鉛用於電解淡硫酸以得氫氣與氯氣，水銀用於汞極電池，但尋常若電液爲鹼性，多用鐵極，若酸性則用筆炭陰極。

陽極可以白金、氣炭、筆炭、磁性氯化鐵 (Fe_3O_4)、鐵過氯化鉛 (PbO_2)、二氧化錳 (MnO_2) 等爲之，前四者均不受氯氣之侵蝕，但炭能爲氯氣所侵蝕，氣炭比筆炭爲甚，而在酸液中復比在鹼液中爲甚，但在鹼液中可用鐵或錳，若在酸液中則不能用鐵，亦不能用磁性氯化鐵或硬鉛過氯化鉛與二氧化錳用之最宜。

隔膜有耐鹼與耐酸兩種，耐鹼者通用石棉及水泥，耐酸者可用 25% Al_2O_3 與 75% SiO_2 製成，或以高嶺土與人造硬鉛石 (Corundum) 之混合物，即在硫酸及鉻酸之溶液，亦甚適用，若淡酸則可用硫磺熔於石棉薄版，再浸於酸液數星期後以爲隔膜，其他用爲酸液隔膜之物料，如特製之紙、革、絲、氈、羊皮紙 (Parchment)、無釉瓷器、中性泥土等。

Faraday 氏電解律 (Laws of Electrolysis)

(一) 以電流通過電液所發生化學變化之程度，乃與電量之多寡成正比例，此爲 M. Faraday 所發明之第一電解律，電流與電解時間之積，謂之電量 (Quantity of Electricity)。電流之單位爲 Ampere，時間之單位爲秒 (Second)。而電量之單位爲 Coulomb。以 1 Ampere 電流通過一秒鐘時間，則所得之電量爲一 Coulomb。例如以 A Amperes 之電流通過 B 秒鐘，則由一電液分出 C gra-

ms 陽游子，若以 B Ampere 電流通過 A 秒鐘，則所分出之陽游子亦為 C Gram。因 A Ampere \times B 秒乃等於 B Amperes \times A 秒，皆為 A B Coulombs 也。又如以 A B Coulombs 電量通過一電液時，所發生之陽游子為 C Grams。若通過 D 倍 A B Coulombs 之電量時，則可分出 D 倍 C Grams 之陽游子。

(二) 以同量電流，在同一時間，連續通過於數種電液，則所分出之數種陽游子(或陰游子)之重量，乃與諸游子之化學等量 (Chemical Equivalents) 成正比例。化學等量者，以原子價 (Valence) 除原子量所得之商也。例如以 N Coulombs 之電量同時過於 AB_1 、 CD_2 及 EF_3 諸電液，而 A 之原子價為 1，C 之原子價為 2，E 之原子價為 3，則若此電量可以分出一原子 A 時，即可以分出 $\frac{1}{2}$ C 原子及 $\frac{1}{3}$ E 原子。即一個 A 原子須用 N Coulombs 電量以分出時，則一個 C 原子須用 2 N Coulomb，而一個 E 原子須用 3 N Coulombs。

每 Coulomb 所能分出一原子或一原子團之公衡重量，曰電化等量 (Electro-Chemical Equivalent)。例如銀之電化等量為 0.001118 gm，二價銅之電化等量為 0.000328 gm，即每 Ampere 電流在一秒時間，可由銀鹽如 $AgNO_3$ 電液分出 0.001118 gm 銀，或由銅鹽如 $CuSO_4$ 分出 0.000328 gm 銅。銀之原子量為 107.9，其原子價為 1，故其化學等量為 107.9 gm，每化學等量之銀須用 $\frac{107.9}{0.001118} = 96540$ coulombs 電量。銅之原子量為 63.6，而其原子價為 2，故其化學等量為 $\frac{63.6}{2} = 31.8$ gm，每化學等量之銅須用 $\frac{31.8}{0.000328} = 96540$ coulombs。若是則由諸電液分出一化學等量之任何原子或原子團，所須用之電量同為 96540 coulombs，此電量稱為一 Faraday。每 Faraday 電量可分出 107.9 gm Ag, 31.8 gm Cu, 48.00 gm SO_4 。

| 元素 | | 原子價 | 原子量 | 化學等量 | 電化等量 |
|------|------------------|-----|-------|-------|-----------|
| 鋁 | Al | 3 | 27.1 | 9.0 | 0.000094 |
| 銻 | Sb | 3 | 120.4 | 40.1 | 0.000416 |
| 鉍 | Bi | 3 | 208.1 | 69.4 | 0.000719 |
| 亞銅 | Cu | 1 | 63.6 | 63.6 | 0.000659 |
| 正銅 | Cu | 2 | 63.6 | 31.8 | 0.000328 |
| 金 | Au | 3 | 197.2 | 65.8 | 0.000682 |
| 氫 | H | 1 | 1.0 | 1.0 | 0.0000104 |
| 亞鐵 | Fe | 2 | 56.0 | 28.0 | 0.000290 |
| 正鐵 | Fe | 3 | 56.0 | 18.7 | 0.000193 |
| 鉛 | Pb | 2 | 206.9 | 103.5 | 0.001072 |
| 鎳 | Ni | 2 | 58.7 | 29.4 | 0.000304 |
| 銀 | Ag | 1 | 107.9 | 107.9 | 0.001118 |
| 亞錫 | Sn | 2 | 119.0 | 59.5 | 0.000617 |
| 正錫 | Sn | 4 | 119.0 | 29.7 | 0.000308 |
| 鋅 | Zn | 2 | 65.4 | 32.7 | 0.000339 |
| 鈉 | Na | 1 | 23.0 | 23.0 | 0.000239 |
| 氧 | O | 2 | 16.0 | 8.0 | 0.000083 |
| 氯 | Cl | 1 | 35.5 | 35.5 | 0.000367 |
| 氟 | F | 1 | 19.0 | 19.0 | 0.000197 |
| 硫酸根 | SO ₄ | 2 | 96.0 | 48.0 | 0.000499 |
| 矽氟酸根 | SiF ₆ | 2 | 142.3 | 71.1 | 0.000739 |

電流密度 (Current Density) 爲以電極與電液相接觸之面積除所通過之電流所得之數，即每單位電極面積所須之電流。可以每平方尺若干 ampere 電流 (amp./ft²)，每平方 m 若干 ampere 電流 (amp./m²) 或每平方 cm 若干 ampere 電流 (amp./cm²)

等表示之電流密度之大小隨時而異。

電流效率 (Current Efficiency) 爲以供給電解之電量 (電流 X 時間) 除實行有效電解之電量所得之數, 即爲實際上所得電解物量與理論上所應得電解物量之比率, 尋常以百分之幾表示之。電解時以得最高之電流效率爲的鵠。

電能效率 (Energy Efficiency) 爲以供給電解之電能 (電流 X 電壓) 除實行有效電解之電能所得之數, 即爲理論上所應須電能與實際上所應用電能之比率, 亦以百分之幾表示之。電解時亦以得最高之電流效率爲的鵠。電能效率比電流效率爲更重要, 因電流效率若低, 不過損耗電流, 而電能效率若低, 則并損失電壓也。

單應電解 (Primary Electrolysis) 電解時所分出之游子並不與電液物質之溶劑相化合者, 曰單應電解。如用可溶解之陽極而電解金屬鹽類之溶液時, 常得此簡單反應。精煉金屬, 以不純之金屬爲陽極, 以該金屬之鹽溶液爲電液, 則純淨之金屬沉澱於陰極。舉例如下。

(一) CuSO_4 電液 = SO_4 陰游子 + Cu 陽游子。銅沉澱於陰極。 Cu 陽極 + SO_4 = CuSO_4 電液, 即陽極之銅被硫酸根所溶解。

(二) PbSiF_6 電液 = SiF_6 陰游子 + Pb 陽游子。鉛沉澱於陰極。 Pb 陽極 + SiF_6 = PbSiF_6 電液, 即陽極之鉛被氟矽酸根所溶解。

(三) AgNO_3 電液 = NO_3 陰游子 + Ag 陽游子。銀沉澱於陰極。 Ag 陽極 + NO_3 = AgNO_3 電液, 即陽極之銀被硝酸根所溶解。

若以金屬氯化物溶液而電解之, 則用不溶解之陽極時, 亦只生

簡單反應因分解而出之氣並不與陽極或溶劑相化合舉例如下

(四) CuCl_2 電液 $\rightarrow 2\text{Cl}^-$ 陰游子, 由陽極發出為氯 + Cu^+ 陽游子
沉澱於陰極

(五) NiCl_2 電液 $\rightarrow 2\text{Cl}^-$ 陰游子, 由陽極發出為氯 + Ni^{++} 陽游子
沉澱於陰極

複應電解 (Secondary Electrolysis) 電解時所分出之游子與電液物質之溶劑起化學作用者曰複應電解如用不溶解之陽極而電解硫酸或鹼性電液常生此複雜反應舉例如下

(1) $2\text{H}_2\text{SO}_4$ 電液 $\rightarrow 2\text{SO}_4^{--}$ 陰游子 + 2H^+ 陽游子 氫氣發出於陰極

$2\text{SO}_4^{--} + 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{溶劑} \rightarrow 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2$ 氧氣發出於陽極

在陽極為氯化反應而在陰極為還原反應

(2) NaCl 電液 $\rightarrow \text{Cl}^-$ 陰游子 + Na^+ 陽游子

$\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \text{H}$ 氫氣發出於陰極故陰極為還原反應

(3) 4NaOH 電液 $\rightarrow 4\text{OH}^-$ 陰游子 + 4Na^+ 陽游子

$4\text{Na}^+ + 4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{溶劑} \rightarrow 4\text{NaOH} + 2\text{H}_2$ 氫氣由陰極發出
 $4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ 氧氣由陽極發出

分解電壓 (Decomposition Voltage)

以電流分解電液則在兩極之間須有一定之電壓 (Voltage) 或電動力 (Electromotive force), 庶能使電液物質連續分解而為陰陽兩種游子用不溶解陽極時電液之分解電壓 (Volts 為電壓之單位) 舉例如下

(一) 鹽類

硫酸鋅

ZnSO_4

2.35

Volt

(14)

電 化 工 業

| | | | |
|-----|-----------------------------------|------|-------|
| 硫酸鎳 | NiSO ₄ | 2.09 | Volts |
| 硫酸鎘 | CdSO ₄ | 2.03 | " |
| 硫酸鈷 | CoSO ₄ | 1.92 | " |
| 硫酸銅 | CuSO ₄ | 1.21 | " |
| 氯化鋅 | ZnCl ₂ | 2.43 | " |
| 氯化鎳 | NiCl ₂ | 1.85 | " |
| 氯化鎘 | CdCl ₂ | 1.88 | " |
| 氯化鈷 | CoCl ₂ | 1.78 | " |
| 氯化銅 | CuCl ₂ | 1.34 | " |
| 氯化金 | AuCl ₃ | 0.32 | " |
| 溴化鋅 | ZnBr ₂ | 1.80 | " |
| 硝酸鉛 | Pb(NO ₃) ₂ | 1.52 | " |
| 硝酸鎘 | Cd(NO ₃) ₂ | 1.98 | " |
| 硝酸銅 | CuNO ₃ | 1.75 | " |
| 硝酸銀 | AgNO ₃ | 0.75 | " |

(二)酸類

| | | | |
|-------|--------------------------------|------|-------|
| 硫酸 | H ₂ SO ₄ | 1.67 | Volts |
| 硝酸 | HNO ₃ | 1.69 | " |
| 磷酸 | H ₃ PO ₄ | 1.70 | " |
| 鹽酸 | HCl | 1.31 | " |
| 氫溴酸 | HBr | 0.94 | " |
| 氫碘酸 | HI | 0.52 | " |
| 過氯酸 | HClO ₄ | 1.65 | " |
| 蘋果酸 | Malonic | 1.69 | " |
| 右旋酒石酸 | Dextrotartaric | 1.62 | " |
| 氣磺酸 | CO ₂ GOOH | 1.51 | " |

| | | | |
|------------------------------|--------------------|------|-------|
| 草酸 | Oxalic | 0.95 | Volts |
| (三)鹼類 | | | |
| 苛性鈉 | NaOH | 1.60 | volts |
| 苛性鉀 | KOH | 1.67 | " |
| 氨水 | NH ₄ OH | 1.74 | " |
| 水 | HOH | 1.49 | " |
| Methylamine | | 1.75 | " |
| Diethylamine | | 1.68 | " |
| Tetramethyl ammonium hydrate | | 1.74 | " |

若用含有數種物質如 ZnCl₂, NiCl₂, CuCl₂ 及 AuCl₃ 之電液則以 0.3 至 1.30 Volts 之電壓通電時，只有 AuCl₃ 可以分解沉下 Au 於陰極，因 AuCl₃ 之分解電壓為 0.32 Volt，而其他氯化物之分解電壓則均大於 1.30 Volts。俟電液中之金均被分出而沉澱後，須增加電壓至 1.4 與 1.8 之間則有銅分出，因 CuCl₂ 之分解電壓為 1.34 Volts 而電液中所殘之 NiCl₂ 與 ZnCl₂ 之分解電壓均較大也。俟銅均被分出而沉澱後，須增加電壓至 1.9 與 2.4 之間則鎳分出，再增高至 2.5 以上則鋅始行分出，因 NiCl₂ 之分解電壓為 1.85 而 ZnCl₂ 之分解電壓為 2.43 Volts。如是可將電液中之諸種金屬次第分別沉澱而下。

合成熱與分解電壓

兩種或兩種以上之物質相化合而成他物質時，或為吸熱反應，或為放熱反應，均可以量熱器量得之。此熱稱為合成熱 (Heat of Formation)。放出之熱，以正號 (+) 示之，而吸入之熱，則以負號 (-) 示之。一化合物之分子重量，若以公分表之，則稱為每 gram—molecule，簡寫為 mole。而合成一 Mole 所須之熱，則稱為分子化合熱 (Molecular Heat of formation) 以 Calories 表之。如

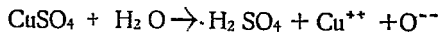
| | | 原子價 | 合成熱 |
|--------|--------------------------------|-----|----------|
| 氯化鋁 | Al ₂ O ₃ | 6 | 392, 600 |
| 硫酸銅溶液 | CuSO ₄ | 2 | 197 500 |
| 水 | H ₂ O | 2 | 69, 000 |
| 硫酸 | H ₂ SO ₄ | 2. | 210, 200 |
| 硝酸銀溶液 | AgNO ₃ | 1 | 23, 000 |
| 氯化鈉溶液 | NaCl | 1 | 96, 600 |
| 氫氧化鈉溶液 | NaOH | 1 | 112, 500 |

分解諸化合物所須之電壓可由其合成熱計算而得。電解分出一化學等量之可電解物質所須之電能爲 (96540 Coulombs × E Volts) Watts 或 Joules, 但 1 Joule 之電能等於 0.24 Calories 之熱能即 1 Calorie 之熱能等於 4.2 Joules 之電能

故以分出一化學等量所須之電能變爲熱能則爲以 $96,540 \times E \times 0.24$ 除 $\frac{\text{每 Mole 之合成熱}}{\text{物質之原子價}}$ (此即根據 Gibbs-Helmholtz 或 Thomson 之理論) 之數

$$\text{故 } E = \frac{\text{每 Mole 之合成熱}}{96,540 \times 0.24 \times \text{原子價}} \text{ Volts}$$

例如欲計算硫酸銅溶液之分解電壓用不能溶解之陽極其反應爲



$$\text{CuSO}_4 \text{ 溶液之合成熱} = 197,500 \text{ calories}$$

$$\text{H}_2\text{O} \text{ 之合成熱} = \underline{69,000} \text{ ,,}$$

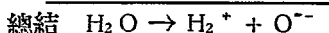
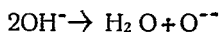
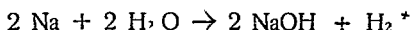
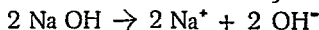
$$\text{總數} = 266,500 \text{ ,,}$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 之合成熱} = \underline{210,200} \text{ ,,}$$

$$\text{反應熱} = 56,300 \text{ ,,}$$

$$\text{電壓 } E = \frac{56,300}{0.24 \times 96,540 \times 2} = 1.2 \text{ volt.}$$

又例欲計算電解苛性鈉溶液之電壓其反應爲



$$\text{H}_2\text{O} \text{ 之合成熱 } = 69,000 \text{ calories}$$

$$\text{分解電壓 } E = \frac{69,000}{0.24 \times 96,540 \times 2} = 1.49 \text{ volt}$$

溶解電壓 (Electrolytic Tension, Electrolytic Potentials 或 Solution Pressure)

以電流通過一電液之兩極若用可溶解之金屬陽極時其溶解也須有一定之電壓謂之溶解電壓惟因溫度之高低電液之不同及電極之狀況而殊但其次序可列表於下(由高而低)

(一)在鹽酸或硫酸電液中

K, Na, Ba, Sr, Ca, Mg, Al, Mn, Zn, Cl, Fe, Co, Ni, Th, Sn, Pb, H, Sb, Cu, Bi, As, Pt, Hg, Ag, Pd, Au, Se, Te, S, C.

(二)在氫化鉀電液中

Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, H, Bi, Hg, Ag, Au.

(三)在酒石酸電液中

Sn, Zn, Ni, H, Bi, Cu.

以數種原素相混合或將合金爲陽極而可爲電液所溶解者則電解時須溶解電壓最少之物質先被電液侵蝕如以銅銀金砒之混合物壓成塊條用爲陽極以酸性硫酸銅爲電液則銅先被溶解而沉澱於陰極上而銀金砒則不致溶解仍存於陽極中。

今以氫(H)電極及以甘汞(Calomel 卽氯化亞汞)電極爲標準所測得各元素之溶解電壓列表於下。

溶解電壓

| 元 素 | 以氫電極為標準 | 以甘汞電極為標準 |
|------|---------|----------|
| 鉀 K | (-3.20) | (-3.48) |
| 鈉 Na | (-2.82) | (-3.10) |
| 鋇 Ba | (-2.82) | (-3.10) |
| 銻 Sr | (-2.77) | (-3.05) |
| 鈣 Ca | (-2.56) | (-2.84) |
| 鎂 Mg | -1.491 | -1.774 |
| 鋁 Al | -1.276 | -1.559 |
| 錳 Mn | -1.075 | -1.358 |
| 鋅 Zn | -0.770 | -1.053 |
| 鎘 Cd | -0.420 | -0.703 |
| 鐵 Fe | -0.660 | -0.940 |
| 鈦 Th | -0.322 | -0.605 |
| 鈷 Co | -0.450 | -0.730 |
| 鎳 Ni | -0.600 | -0.889 |
| 錫 Sn | <-0.192 | <-0.475 |
| 鉛 Pb | -0.148 | -0.431 |
| 氫 H | ! 0.000 | -0.283 |
| 銅 Cu | +0.329 | +0.046 |
| 砒 As | <+0.293 | <+0.010 |
| 鉍 Bi | <+0.391 | <+0.108 |
| 銻 Sb | <+0.466 | <+0.183 |
| 汞 Hg | +0.750 | +0.467 |
| 銀 Ag | +0.793 | +0.515 |
| 鈳 Pd | <+0.789 | <+0.506 |

| | | | |
|---|----------------|---------------------|---------------------|
| 鉑 | Pt | $\leftarrow +0.863$ | $\leftarrow +0.580$ |
| 金 | Au | $\leftarrow +1.079$ | $\leftarrow +0.796$ |
| 氟 | F | (+1.96) | (+1.68) |
| 氯 | Cl | +1.40 | +1.120 |
| 溴 | Br | +1.095 | +0.812 |
| 碘 | I ₂ | +0.628 | +0.345 |
| 氧 | O | +0.393 | +0.110 |

} 在 25° C

偏極作用 (Polarization) 及反背電壓 (Back E.M.F.): 乃由電解所分出之游子存積於電極，以致陽游子復與陰游子相化合而成分子時所成。故一電液之反背電壓，乃等於其分解電壓。例如以淡酸或淡鹼在鉑極中間電解之，則有一層氫氣遮蔽於陰極，一層氯氣遮蔽於陽極，故兩條鉑極，乃變而為完全不同性質之電極，即另成一氫氣陰極與氯氣陽極。在酸或鹼電液中之電池，與原來之電池完全不同。然如蓄電池然，尤在電化作用，直至氣體復回至電液中化合而止。此時間電池中所發生之電壓力，乃與通電時之電壓力，正相反背，故稱反背電壓。而生反背電壓時之現象，稱為偏極作用。欲除去此現象，須使電解所發生之游子，不致存積於電極，隨發生而隨除去之。

其法有二：一為化學法，如用氯化物周圍陰極，則可使氫氣不致發生。一為媒觸法，如不用白金陰極而用鉑化白金 (platinized platinum) 則因後者之媒觸作用，可以減少偏極作用之發生。是稱為 depolarization。

以電流通過電液所用之電壓，須能克服電環道之抵電力 R_1 ，與電池中之抵電力 R_2 ，及能制禦反背電壓。設克服 R_1 之電壓為 E_1 ，克服 R_2 之電壓力為 E_2 ，則 $E_1 = I \times R_1$ ， $E_2 = I \times R_2$ ，故 $E_1 + E_2 = I \times (R_1 + R_2)$ ，其中之 I 為電流。又反背電壓最高

時，乃等於分解電壓 E_3 故總共之電壓 $E = E_1 + E_2 + E_3 = I \times (R_1 + R_2) + E_3$

$$\text{即 } I = \frac{E - E_3}{R_1 + R_2}$$

過量電壓 (Overvoltage)

電極有吸藏電解時所發生氣體之性，致減少電極之傳電性，而增加所須之電壓，此電壓稱為過量電壓。氣體之被吸藏也，因電極之物料而異，故過量電壓亦因物料而殊。

電極吸藏氫氣所致之過量電壓，稱為氫氣過量電壓，以鉑化白金為最少。

| 陰極物料 | 過量電壓 |
|---------------|-------|
| 鉑化白金 | 0.005 |
| 鐵 (在 NaOH 溶液) | 0.08 |
| 滑面白金 | 0.09 |
| 銀 | 0.15 |
| 鎳 | 0.21 |
| 銅 | 0.23 |
| 錫 | 0.53 |
| 鉛 | 0.64 |
| 鋅 | 0.70 |
| 汞 | 0.78 |

因電極吸藏氯氣所致之過量電壓，稱為氯氣過量電壓，以海綿狀鎳為最少。

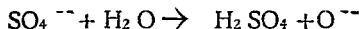
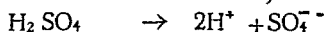
| 陽極物料 | 過量電壓 |
|------|------|
| 海綿狀鎳 | 0.05 |
| 鎳 | 0.12 |
| 鈷 | 0.13 |

| | |
|------|------|
| 鐵 | 0.24 |
| 鉑化白金 | 0.24 |
| 過氯化鉛 | 0.28 |
| 滑面白金 | 0.44 |

但過量電壓亦因所用溶液及其濃度之不同，或所用電流密度之差異而稍有不同，上表所示之次序，當大致不差，可供比較。

電解氯化及還原

若以數滴硫酸加於水而電解之，則生下列反應：—



故氫氣發生於陰極，而氧氣發生於陽極。此新發生之氫氣及氧氣，最易與他物化合物質之接近陰極者，則受氫氣之還原。其接近陽極者，則受氧氣之氯化。此氯化與還原之普通意義也。

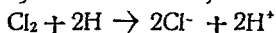
還原之能力，與“新生氫氣”(Nascent hydrogen) 之濃度成正比例。而陰極與電解液之電壓差異 (potential difference) 亦賴新生氫氣之濃度。故還原之能力，可以陰極之電壓測定之。若欲變更還原之能力，須變更電流密度。蓋電流密度若增加，則陰極之電壓亦因之而增加，惟增加不大耳。但若更換他種金屬之陰極，則電流密度相同時，種種金屬陰極之電壓相差頗多。下表所列，可以顯明上述之變遷。有時陰極亦生媒觸作用，使還原之速度增加或減少。

| 電流密度 amp/Cm ² | 陰極金屬 | | | | | |
|-----------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------------|
| | 汞 Volt | 錫 Volt | 金 Volt | 銅 Volt | 鎳 Volt | 鉑化鉑 Volt |
| 0.01 | 1.19 | 0.97 | 0.74 | 0.57 | 0.56 | 0.05 |
| 0.05 | 1.26 | 1.11 | 0.89 | 0.70 | 0.67 | 0.06 |
| 0.11 | 1.36 | 1.16 | 0.95 | 0.77 | 0.73 | 0.08 |
| 0.15 | 1.32 | 1.18 | 1.09 | 0.82 | 0.76 | 0.09 |

溶液中之游子若在陰極之旁而失去一個正電價 (positive Electric Charge) 或得了一個負電價 (Negative electric Charge), 亦稱爲還原亦可以氫化作用解釋之。例如三價鐵 (ferric iron) 被還原而爲二價鐵 (ferrous iron) 乃因其以一個正電價卸與在陰極所發生之氫有如下式。



若以鉑極使吸收氯氣用爲陰極則氯氣由分子 (Cl_2) 而變爲電質 (2Cl^{\cdot}) 時得了負電價一個亦可以氫化還原視之。



凡用電解以生還原作用謂之陰極還原 (Cathodic reduction)。電解氯化則稱爲陽極氯化 (Anodic Oxidation)。氯化能力亦與陽極及溶液間之電壓差異爲比例。當用下列陽極時氯氣初發生時之 Potential, 因所用之金屬而異。

| | | | |
|-------|------|--------|------|
| 金 | 1.75 | 銅(Cu) | 1.48 |
| 鉑(光面) | 1.67 | 鐵 | 1.47 |
| 鈀(Pd) | 1.65 | 鉑化鉑 | 1.47 |
| 鎘(Cd) | 1.65 | 鈷 | 1.36 |
| 銀(Ag) | 1.63 | 鎳(光面) | 1.35 |
| 鉛 | 1.53 | 鎳(海絨狀) | 1.28 |

通常所用之陽極金屬爲鉑、鉛及炭不被酸類侵蝕。若在鹼液中則鎳及鐵可用爲陽極。

陽極金屬之媒觸作用比電壓更爲重要。例如氯化碘酸 (iodic acid) 爲過碘酸 periodic acid 時若用光面之鉑極只可得產物 1%。用鉑化鉑極可得 3%。若用過氯化鉛極則可得 100%。雖其由溶液至陽極間之電壓如爲 1.72, 1.48, 1.52 Volts, 無甚大異。因所用陽極金屬不同之故其生產率之差異有如此者。

凡游子得了一個正電價如 Fe^{2+} 變為 Fe^{3+} ，或失了一個負電價，亦稱為氯化。

氯化及還原之電池，須有隔膜別之為陽極部及陰極部。若以 $FeCl_3$ 之溶液而電解之，池中置隔膜分為兩部，則 $FeCl_3$ 在陰極部分解而為 $FeCl_2 + Cl^-$ ， $FeCl_2$ 留在本部而 Cl^- 則滲過隔膜流入陽極部。設若以 $FeCl_2$ 加於陽極部，則 $FeCl_2 + Cl^-$ 而為 $FeCl_3$ ，是以還原與氯化，乃相互之作用也。

又如以硫酸正鉻 (Chromic Sulfate) 之酸性溶液而電解之，則被還原而得硫酸亞鉻 (Chromous Sulfate) 於陰極部，其顏色乃由紫而變為藍綠色，即其顯象也。

陰極還原與陽極氯化之應用甚廣，製造有機化合物，如染料等，無機化合物如過氧化物等均採用之。

游子遷徙之速度 (Migration Velocity of Ions)

設以 4% 硝酸銀溶液在 $18.4^\circ C$ 電解多時所得結果如下。

| | | |
|---------------|--------|----|
| 銀之沉澱於陰極 | 0.3208 | gm |
| 未電解前在陰極部溶液之銀為 | 1.4751 | " |
| 既電解後在陰極部溶液之銀為 | 1.3060 | " |
| 故由陰極部溶液失去之銀為 | 0.1691 | " |

但銀之沉澱於陰極者，乃多於由陰極部溶液失去之銀，則其相差，必為銀之由陽極部遷徙至陰極部者，即 $0.3208 - 0.1691 = 0.1517$ gm.

今欲以一數表明 游子之遷徙，名為遷徙數 (Transference Number)，如下

$$\text{遷徙數} = \frac{\text{由他極部遷徙至此極部之游子重量}}{\text{在此極分出之游子重量}}$$

$$\text{故銀游子之遷徙數為 } Ag^+ = \frac{0.1517}{0.3208} = 0.473$$

他游子之遷徙數必為 $1 -$ 此游子之遷徙數

故硝酸根之遷徙數爲 $\text{NO}_3^- = 1 - 0.473 = 0.527$

陽游子與陰游子之遷徙速度，乃與其遷徙數爲正比例。今列諸陽游子與陰游子之遷徙速度如下。

| 陽游子 | 速度 | 陰游子 | 速度 |
|---|--------|---|--------|
| H | 318.00 | OH | 174.00 |
| K | 64.87 | F | 46.64 |
| Na | 43.55 | Cl | 65.44 |
| Li | 33.44 | Br | 67.63 |
| Rb | 67.6 | I | 66.40 |
| Cs | 68.2 | SCN | 56.63 |
| NH ₄ | 64.4 | ClO ₃ | 55.03 |
| Tl | 66.00 | BrO ₃ | 46.20 |
| Ag | 54.02 | IO ₃ | 33.87 |
| $\frac{1}{2}$ Ba | 55.10 | NO ₃ | 61.78 |
| $\frac{1}{2}$ Sr | 51.54 | ClO ₄ | 64.7 |
| $\frac{1}{2}$ Ca | 51.46 | IO ₄ | 47.7 |
| $\frac{1}{2}$ Mg | 45.94 | MnO ₄ | 53.4 |
| $\frac{1}{2}$ Zn | 46.57 | CHO ₂ | 46.7 |
| $\frac{1}{2}$ Cd | 47.35 | C ₂ H ₃ O ₂ | 35.0 |
| $\frac{1}{2}$ Cu | 47.16 | C ₃ H ₅ O ₂ | 31.0 |
| $\frac{1}{6}$ Pb | 61.10 | C ₄ H ₇ O ₂ | 27.6 |
| | | C ₅ H ₉ O ₂ | 25.7 |
| NH ₂ (CH ₃) ₂ | 50.1 | C ₆ H ₁₁ O ₂ | 24.3 |
| NH ₂ (C ₂ H ₅) ₂ | 36.1 | $\frac{1}{2}$ (COO) ₂ | 62.6 |
| NH ₂ (C ₃ H ₇) ₂ | 30.4 | $\frac{1}{2}$ SO ₄ | 68.14 |
| NH ₂ (C ₄ H ₉) ₂ | 26.9 | $\frac{1}{2}$ CrO ₄ | 72.0 |

$\text{NH}_2 (\text{C}_5 \text{H}_{11})_2$ 24.2 $\frac{1}{2} \text{CO}_3$ 60.0

至於游子之絕對速度，在 18°C 之無限淡液，

| 陽游子 | 速度 (Cm/sec) | 陰游子 | 速度 Cm/sec |
|---------------|-------------|------------------------------------|-----------|
| K | 0.000669 | Cl | 0.000677 |
| NH_4 | 0.000667 | NO_3 | 0.000640 |
| Na | 0.000450 | ClO_3 | 0.000570 |
| Li | 0.000346 | OH | 0.001802 |
| Ag | 0.000559 | I | 0.00069 |
| H | 0.003294 | $\text{C}_2 \text{H}_3 \text{O}_2$ | 0.00042 |

溶劑之誘電性 Dielectric of Solvents)

電液中之游子遷徙位置時即能轉輸電流而游子走動之速度，各電子不同，若同一游子，亦視其所在之溶劑而殊，因各溶劑之阻電性有不同，但游子之生成，亦因物質所溶解之溶劑而異，蓋各溶劑有其特別之誘電性，誘電性高者，分離度 (degree of Dissociation) 亦高，而游子之生成也亦易，游子既多，則轉輸電流之媒介亦多，而傳電性自因之而增加，水為普通溶劑之誘電性最高者，故水溶液為最良之電液，今比較數種溶劑之誘電恒數如下：

| 溶劑 | | 誘電恒數 | 分離度 (%) |
|--------|---|------|---------|
| 水 | $\text{H}_2 \text{O}$ | 81.0 | 99 |
| 木酒精 | $\text{CH}_3 \text{OH}$ | 33 | 90 |
| 尋常酒精 | $\text{C}_2 \text{H}_5 \text{OH}$ | 25 | 82 |
| 醋酮 | $\text{CH}_3 \cdot \text{Co} \cdot \text{CH}_3$ | 21 | 80 |
| 甘油 | glycerne | 16 | |
| 液態氨 | liquid Ammonia NH_3 | 16 | |
| 液態二氯化硫 | (SO_2) | 14. | |
| 醋酸 | $\text{CH}_3 \text{COOH}$ | 6.5 | |

(26)

電 化 工 業

| | | |
|----|-----------------|-----|
| 酚 | $(C_2 H_5)_2 O$ | 4.2 |
| 醌精 | $C_6 H_6$ | 2.2 |

電化工業參考雜誌

1. Transactions of the American Electro-chemical Society.
2. Zeitschrift fur Elektrochemie.
3. Transaction of the Faraday Society.
4. Chemical and Metallurgical Engineering, New York.
5. Electro Chemical Review.
6. Journal of the Society of Chemical Industry.
7. Journal of Industrial and Engineering Chemistry.
8. Journal fur praktische Chemie.
9. Zeitschrift fur physikalische Chemie.
10. Journal of Physical Chemistry.
11. American Chemical Journal.
12. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.
13. Journal of Chemical Society.
14. Chemical Trade Journal.
15. Engineering and Mining Journal.
16. Bulletins de l'Association des Ingeneurs Electriques.
17. Zeitschrift fur Angewandte Chemie.
18. Zeitschrift fur Anorganische Chemie.
19. Bunsen Gesellschaft.

第二章 量電池

量電池 (Coulometers, 舊名 Voltmeter), 乃應用電流所發生之化學變化以測量電量多寡之電池, 因其量法之不同, 可分為三種

(一) 重量法 銀極量電池, 銅極量電池, 汞極量電池, 鉛極量電池等屬之。

(二) 容量法 分水量電池屬之。

(三) 滴量法 銀滴量電池屬之。

今將上舉諸種量電池分述於下。

(甲) 銀極量電池 (Silver Coulometer), 為諸種電化量電池之最精密者, 故電化恒數皆以此電池所測定者為標準。Richards 氏之電池, 乃 Lord Rayleigh 氏式之改良者 (圖 1), 以鉑坩 E 為電池, 即用為陰極, 內盛 10 至 30% 硝酸銀之中性溶液, 以為電液。陽極為純粹銀條 C, 以銀絲懸掛於玻璃棒 A, 因玻璃不致漏電。在陽極與陰極之間, 則以懸掛於 B 之疎鬆陶土筒 D 隔別之。筒內亦盛硝酸銀溶液, 惟比筒外之液平面為較低, 因電解時電液乃由外部滲入內部, 即 NO_3^- 游子由陰極而至陽極, 溶解銀條, 而 Ag^+ 游子則由陽極而至陰極, 沉澱為銀。通電後則生此現象。惟所沉之銀, 為結晶狀而非附着於陰極之滑面。若用銀與鉀之複氫化物為電液, 則可得銀之滑面沉澱, 但須無空氣為厲耳。所用之電流密度, 在陽極須每方 cm 不過 0.2 Ampere 而在陰極須每方 cm 不過 0.02 Ampere 每一 Ampere 之電流, 在一秒時間可沉澱之銀量, 據 Kohlrausch 氏為 0.0011183 gm, Lord Rayleigh 氏為 0.0011180 gm, Richards 氏為 0.0011175 gm。尋常以 0.0011180 為標準。

(乙) 銅極量電池 (Copper Coulometer), 雖不及銀極量電池之精確, 惟頗利便。尋常以薄銅片 C 為陰極 (圖 2), 懸掛於一對厚

銅片陽極 B 之間共置於玻璃瓶 A 中 D 連陰極 E 連陽極俾可通電所用電液乃以 150 至 200 gm 結晶硫酸銅溶解於 1000 gm. 水再加 50 gm 濃硫酸及 50 gm 酒精而成因陰極之銅 Cu 可稍溶解於酸性硫酸銅(分出 Cu^{++})而成硫酸亞銅(Cu^+), $\text{Cu} + \text{Cu}^{++} \rightarrow 2\text{Cu}^+$, 使陰極之重量減少故加酒精以減少硫酸銅之離解度則與 Cu^{++} 游子平衡之 Cu^+ 游子自為減少溫度亦宜低并無空氣存在則 Cu^+ 游子亦為減少而陰極之重量乃不致減 苟 Cu^+ 游子被沉下所得銅之重量則被增加因 Cu^+ 銅之電化當量比 Cu^{++} 較重一倍也使不用酸性溶液而用中性則硫酸亞銅更被水化而有氯化亞銅沉下焉銀之電化當量比銅較大三倍有餘故可以沉下一 gm 銀之電流只可沉下 0.29 gm 銅而計算銅時百分重量之精確度乃比計算銀時為少電流密度之在陰極者每 cm^2 須有 2 至 20 Milliamperes 若太高則有氫分出過低則亦有銅被溶解為亞銅鹽之虞普通試驗之誤謬約為 0.1 至 0.3%。陰極所得之銅成滑面沉澱較易秤量每 Coulomb 之電可分出 0.000829 gm 二價銅 (Cupric Copper)

(丙) 汞極量電池 (Mercury Coulometer) 以硝酸亞汞, $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ 溶解於水加少量之硝酸適足以溶解其所成氫氯化之鹽則得 1M 正濃溶液(Normal Solution) 用為電液兩極則以汞置於玻璃匙 A 及 B 而為之(圖 3)陽極之汞(A)被溶解而沉澱於陰極(B) 故近陽極之電液濃度乃漸增加若電流過大則有晶體結出是以陽極須置於陰極之上, 以去除此種現象實驗後以兩極中之汞各自洗淨乾燥而秤之則由陰極所增加之汞重或由陽極所失去之汞重可知所用電量之多寡惟此電池只能用以測量少量電流而電流密度每 cm^2 不能過 0.005 ampere.

另一式之汞極量電池以汞為陽極鉑製錐形 (Iridium Cone) 為

陰極碘化鉀汞 $K HgI_3$ 溶液爲電液通電後汞沉澱於鉍極即落下於量管全電池乃裝於玻璃器而密封之俟陽極之汞幾盡溶解而沉澱於陰極并落下量管後只須將全電池顛倒之則汞復由量管而流回於陽極可以再用之以測量電量。

(丁)鉛極量電池 (Lead Coulometer), 以純鉛版爲陽極薄鉛片或銅片爲陰極電液則以 100 至 150 gm 矽氟酸鉛 $PbSiF_6$ 與 50 至 80 gm 矽氟酸 $H_2 SiF_6$ 溶解於 1000 C. C. 水再以 0.5 至 1.0 gm gelatine 溶解於熱水與之混合即得此爲最新式之量電池亦頗精確。

(戊)分水量電池 (Water Coulometer) 或 (Gas Coulometer) 以電流通過於淡硫酸或苛性鈉溶液用不能侵蝕之電極則水被分解若測定電池失去之重或量其由兩極所發生氣體之容積或只由一種所發生者則可以知被分解之水量而計算所用電流之多寡。

重量分水電池 Bunsen 氏式(圖 4)以鉛片 A 及 B 爲電極分解電液所發生之氣體使經過氯化鈣乾燥劑 C 庶不帶去水分 E 爲玻璃絨 D 爲棉花 F 爲上下兩球管連接之關節電池所失去之重量即爲被分之水重量但每 Coulomb 電量只能分解 9 gm 水若銅則有 31.2 gm 沉下銀則有 107.9 gm 沉下故重量分水電池之重量變遷比較甚少是以不及銅極與銀極量電池之精密若用硫酸電液時則由陽極所發生之氯氣含有微毫之臭氣水亦有被硫酸氯化而爲過硫酸 (Persulfuric acid $H_2 S_2 O_8$) 及過氧化氫 ($H_2 O_2$) 者過硫酸之生成當在溶液濃度在每 100 gm 水含有 30 至 50 gm 硫酸時故電液以濃度在 30% 以下者爲宜尋常不過 10% 但若用 10 至 20% 苛性鈉溶液則更爲可靠不致有不利之反應發生用鹼液時常用鐵或鎳之陰

極

容量分水量電池 Kohlrausch 以為用比重 1.14 之硫酸溶液，可得最良之結果。彼用四 cms 直徑之玻璃管 A 倒插於玻璃瓶 B 以為電池（圖 5）陽極為鉛箔 D，4 cm 長，1.7 cm 寬，置於兩個同形之陰極 C 中間。電解所發生氣體之容積可以直接量之。量時之溫度有鑲於管內之寒暑表 E 可以觀察。但此電池須特別構造。最簡單之容量量電池有 Oettel 式（圖 6）以高 15 cm，直徑 5 cms 之玻璃瓶 C 為電池。兩個鍍製圓筒 A 及 B 為電極。電解所發生之氣體，令導入於浸入水中 E 之量氣玻璃管 D 所用之電液為 15 % NaOH 溶液。每一 faraday 之電，可發生 8 gm O 及 1.0075 gm H。由所量氣體容積計算其重量之法，可以述之。

以 b 為大氣壓力 (mm 汞高) t 為氣之溫度 ($^{\circ}\text{C}$)， h 為殘留於量氣管中之水高。因汞之重比水較大 13.6 倍，故 h mm 之水高，若變為汞高，當為 $\frac{h}{13.6}$ mm。管外空氣與管內氣體之壓力差異，即因此水高，故管內氣體之壓力為 $(b - \frac{h}{13.6})$ mm 汞高。但管內氣體，必有水蒸氣雜其中，故乾燥氣體之壓力，當為 $(b - \frac{h}{13.6} - p)$ mm 汞高， p 乃水蒸氣之壓力。管內氣體容積之三分一應為氯氣，則據氣體律例，若以 v 為全氣體之容積，則在標準氣壓與溫度時，氯氣之容積當為

$$\left(\frac{v}{3} \times \frac{b - \frac{h}{13.6} - p}{760} \times \frac{273}{273 + t} \right) \text{ C. C.}$$

在標準氣壓與溫度時，每 gm 氯氣之容積為 700.3 C. C. 每 Faraday 即 96580 Coulombs 電氣，可分出 8 gm 氯氣，則每 Coulomb 可分出 $\frac{8}{96580} = 0.00008283$ gm 氯氣。故電氣之量，當為

$$\frac{v}{3} \times \frac{b - \frac{h}{13.6} - p}{760} \times \frac{273}{273 + t} \times \frac{1}{700.3 \times 0.00008283} = \frac{v (b - \frac{h}{13.6} - p)}{273 + t} \times 1.8373 \text{ Coulombs.}$$

每 60 Coulombs 在標準氣壓時發生 10.436

C. C. 氫氮混合氣

若令由分水量電池所發生之氣體通過於一毫管，則所生之壓力，乃與氣體之多寡成正比例，故氣流之速度，可用以直接測量電流之速度。此器名爲 Amper-Manometer，間用以替代尋常之 Ammeter。分水量電池，尚有 Hofmann 氏之分水器，及 Hempel 氏之氣管 (gas burette) 均頗便利。若 Muller 氏之特製電池，構造較爲複雜，不用苛性鈉而爲氫氮化鎂 $Ba(OH)_2$ 爲電液。

(己) 銀滴量電池 (Silver Titration Coulometer.) (Kistiakowsky 氏式) 只可用以量 0.2 Ampere 以下之電流。銀陽極爲 10% 硝酸鉀 (KNO_3) 電液所溶解，然後以標準之 0.02 N Potassium thiosulfate 溶液滴定其中銀量。用飽足鐵礬 (Iron Alum) 爲指示劑。如圖 7, F 爲玻璃滴管電池所用之陰極，爲銅，浸於硝酸銅之溶液，或用鉑片陰極 B 浸於 $\frac{1}{2}$ 至 $\frac{1}{4}$ N 硝酸溶液 D，而陽極則爲鍍銀之螺旋鉑絲 A 通過於細玻璃管 E。下層陽極電液 (C) KNO_3 與上層陰極電液 (D) HNO_3 顯然分爲兩層。

第三章 標準電池

標準電池 (Standard Cells) 或名 Normal Cells 若配製得當，可有固定而不變之電動力，故用爲量電之標準電池之曾用爲標準者有：—

電極 電液 電液 電極

(1) Daniell 或 Fleming 電池 $\text{Zn} : \text{ZnSO}_4 : \text{CuSO}_4 : \text{Cu}$

(2) Clark 電池 $\text{Zn} : \text{ZnSO}_4 : \text{Hg}_2 \text{SO}_4 : \text{Hg}$

(3) Gouy 電池 $\text{Zn} : \text{ZnSO}_4 : \text{HgO} : \text{Hg}$

(4) de la Rue 電池 $\text{Zn} : \text{ZnCl}_2 : \text{AgCl} : \text{Ag}$

(5) Helmholtz 或 Oswald 電池 $\text{Zn} : \text{ZnCl}_2 : \text{Hg}_2 \text{Cl}_2 : \text{Hg}$

(6) Weston 電池 $\text{Cd} : \text{CdSO}_4 : \text{Hg}_2 \text{SO}_4 : \text{Hg}$

尋常所用之 Daniell 電池，爲不甚可靠之標準，因取電時，硫酸鋅之濃度漸增而硫酸銅之濃度漸減，以致電池之電動力，亦因時而減少，欲去此弊，須使兩極部之電液濃度，常在飽足，故以硫酸銅結晶加於硫酸銅溶液，而以硫酸鋅結晶加於硫酸鋅溶液，則可以常常保持電液之飽足濃度，下式代表此電池。

$\text{Zn} : \text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 晶體 : ZnSO_4 溶液 : CuSO_4 溶液 : CuSO_4
5 H_2O 晶體 : Cu

惟電池中諸種物質，尙不能成穩固之化學平衡，因硫酸銅之溶解度比硫酸鋅爲高，故硫酸鋅溶液之飽足濃度，終不及硫酸銅，而硫酸銅於以易滲入於硫酸鋅溶液，遇鋅極則銅沉附而下，電池之電動力，即爲所變，故此電池以新配者較爲可靠，若欲除去電液滲透之作用，可以不易溶解之鹽如硫酸汞 $\text{Hg}_2 \text{SO}_4$ ，氯化汞 HgCl_2 或氯化銀 AgCl 爲除偏極劑，而以汞代替銅極，荷遇有微量之汞游子滲入於鋅極，只使鋅極被汞所蝕，並不變更電池之電動力，因原來鋅極已是汞蝕者。

氯化汞氯化汞等比硫酸亞汞之溶解度爲更低因其溶解度大低而亞汞 Hg^+ 游子之在溶液者太少，恐有不足以接濟電流之虞，故亦不能用以爲最精確之標準電池。Clark 氏電池，殆爲標準電池之最良者，惟 Weston 氏電池，通稱爲鎘極電池 (Cadmium Cell)，比 Clark 氏電池之溫度係數 (temperature Coefficient) 爲更低，今已起代 Clark 氏電池而爲標準電池矣。當先述之。

鎘極電池多採用 H 式 (圖 8) 玻璃製陰極 A 爲 12.5% 鎘與 87.5% 汞之銻以鎘與汞之混合物熱之即得，在尋常溫度時爲固體，以鉑絲連此銻通過玻璃毫管之底端，與管內之汞相觸，庶便接電陽極 C 可用液態汞，或用銻汞之鉑片法以硝酸亞汞之溶液電解，使汞沉附於鉑片，再以此銻汞之鉑片由鉑絲通過毫管之底端，與管內之汞 E 相觸，用爲他端接電。

電液 F 乃爲等量之硫酸鎘結晶與水所成之溶液，并以硫酸鎘結晶 B 實於鎘汞銻之陰極周圍，在鉑汞銻之陽極周圍，則實以硫酸汞與少量水混和之漿 D。電池必須封密，以防電液蒸發，法以臘 G (Paraffin Wax) 遮蓋電液，惟液與臘之間須有空氣一層，以免夏令液體膨脹而致玻璃破裂，臘上以軟木 H 塞之，再上則以封臘 I 密護之。此乃原來之鎘極電池，1890 年 Weston 始用之。今日歐美均有 Weston Electrical Instrument Company，專製出賣，惟所謂 Weston 電池者，與原來之鎘極電池，微有差異，彼並不含有硫酸鎘結晶，乃全用硫酸鎘在 $40^{\circ}C$ 時之飽足溶液，故在尋常溫度時則稍不飽足，在 $40^{\circ}C$ 時之電動力與原來鎘極電池在 $40^{\circ}C$ 時同，但 Weston 電池之溫度係數幾等於無，故在尋常溫度時之電動力可以視之爲恆數，即 1.0190 Volts。至於原來鎘極電池之電動力，則可以下式表之。

$$E = 1.0186 - 0.000038(t - 20^{\circ}) - 0.00000065(t - 20^{\circ})^2$$

Jaeger 曾爲精確之測量今列原來鎳極電池與 Clark 氏電池之電動力

| 溫度 | 鎳極電池 | Clark 氏電池 |
|----|--------|-----------|
| 10 | 1.0189 | 1.4386 |
| 11 | 1.0189 | 1.4374 |
| 12 | 1.0189 | 1.4363 |
| 13 | 1.0188 | 1.4351 |
| 14 | 1.0188 | 1.4340 |
| 15 | 1.0188 | 1.4328 |
| 16 | 1.0187 | 1.4316 |
| 17 | 1.0187 | 1.4306 |
| 18 | 1.0187 | 1.4292 |
| 19 | 1.0186 | 1.4279 |
| 20 | 1.0186 | 1.4267 |
| 21 | 1.0186 | 1.4254 |
| 22 | 1.0185 | 1.4241 |
| 23 | 1.0185 | 1.4228 |
| 24 | 1.0184 | 1.4215 |
| 25 | 1.0184 | 1.4202 |
| 26 | 1.0183 | 1.4189 |
| 27 | 1.0183 | 1.4175 |
| 28 | 1.0183 | 1.4161 |
| 29 | 1.0182 | 1.4148 |
| 30 | 1.0182 | 1.4134 |

據上表則鎳極電池之電動力變遷甚爲微細若 Clark 氏電池之電動力則因溫度之變遷而頗有差異但當鎳極電池尙未成爲

最精密之電池時均推 Clark 氏電池為標準。此電池以極純之鋅為陽極，A 為陰極（圖 9）置於玻璃管電池之底，上置一層硫酸汞之漿 B。再上則為硫酸鋅之飽足溶液 C，中懸鋅極 D。更以軟木 E 塞之，用膠 F 封密。H 為通電之陰極接線，G 為陽極接線。應用時須在恆溫器（Thermostat）中，浸置多時，以得電池之正確溫度。因此電池之電動力變遷較 Weston 電池為大。其溫度係數約較大三十倍。其電動力 E 之計算，有如下式：

$$E = 1.4428 - 0.00119(t-15^{\circ}) - 0.000007(t-15^{\circ})^2$$

其他曾用為標準之電池頗不重要。如 Helmholtz 電池，為甘汞電池（Calomel Cell），氯化亞汞之溶液濃度為 1.409 時，則其電動力為 1 Volt，溫度係數為 0.00007。Gouy 電池之電壓力為 1.4 Volts，其溫度係數為 -0.0002。De la Rue 電池則更不可靠之為標準。

若無需甚精密之標準，則可用鉛極蓄電池（Lead Accumulator）。若知硫酸電液之比重為 d，則依下式而得電動力 E

$$E = 2.048 + 0.97(d-1.2)$$

惟 d 為在 15° 時之比重，而比重可在 1.1 與 1.3 之間。

第四章 發電池

原電池 (Primary Cells or Batteries), 利用其中之化學反應以發生電流, 即變化學能力為電能之器具也。若以電流由反對之方向通過之, 則電池中原來之化學藥品不能復原。俟電池中之藥品全行變化後則須重換新藥品。最初製用原電池者為 Volta, 乃以鋅陰極及銅陽極浸於淡硫酸液而成, 故原電池又稱為 Voltaic Cells. 今將主要之原電池列舉於下:

DANIELL 電池 為隔膜電池 (圖 10) 池之中置無釉陶筒用為隔膜, 分為池內外兩部。外部有銅片陽極浸於硫酸銅之濃溶液, 而內部有鋅條陰極浸於硫酸鋅為硫酸所溶解而成硫酸鋅溶液。鋅之游子走過隔膜而至外部, 與硫酸銅生反應而分出銅沉澱於陽極上。 $Zn + CuSO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + Cu$

此池之電壓為 1.1 Volts. 但依 Cu^{++} 游子與 Zn^{++} 游子在兩溶液中之濃度比例而加減有如下式

$$E = 1.1 + 0.029 \log \frac{(Cu^{++})}{(Zn^{++})} \text{ Volts.}$$

但若硫酸銅與硫酸鋅之濃度無大差異時則 $\frac{(Cu^{++})}{(Zn^{++})}$ 比例可以 $\frac{(CuSO_4)}{(ZnSO_4)}$ 代之。因此兩種鹽之分離度 (degree of dissociation) 大約相等。此池所發生之電能與其總共能力之變遷幾乎相等。故其電動力 (E. M. F.) 並不因溫度而生大變遷。惟 $\frac{(Cu^{++})}{(Zn^{++})}$ 之比例變大時則溫度變遷與電動力之關係亦漸大。故尋常之電動力均甚有恆。但電流至高不過 0.2 Ampere, 且鋅極常被腐蝕, 其實利用以生電者不過 30% 耳。

比重電池 (Gravity Cell) 為 Daniell 式電池之一種, 惟構造法大異。兩種電液因其比重之不同而不致相混。如 (圖 11,) 在玻璃瓶之底橫置四叉形銅極, 并硫酸銅之結晶體與硫酸銅之飽和溶液, 在此溶液之上, 慢慢倒入硫酸鋅溶液, 而以五爪形之鋅極橫

掛浸之用時則銅之游子向陰極走動，故不致與陽極部之鋅游子相雜。若未用時，則硫酸銅亦漸漸滲上，而鋅極爲銅所遮蓋，以致電池之效用失去。故此電池未用時，亦宜使之連接於有數 Ohms 之電阻物。

Grove-Bunsen 電池 亦爲兩液電池。陽極爲塗汞之鋅，浸於 8% 硫酸溶液，以爲外池。內池爲未上釉之磁杯，中置 66% 硝酸溶液，用爲氯化劑。原來 Grove 電池，以鉑爲陰極，浸於硝酸中。後 Bunsen 以價賤之炭代之，並不減少池之電動力。在陽極部鋅被溶解爲硫酸鋅，而在陰極部則硝酸氯化所發生之氫爲水而被還原爲氯化氫。硝酸較濃時，則先發生 NO_2 ，俟溶液較淡則發生 NO ，若更淡，則發生 N_2O ，更爲 N ($\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}_2$)。若最後而最淡時則爲 NH_3 。但硝酸與氫之反應頗慢，故不免有過量之氫發生而失其去偏極作用之能力。若加媒觸劑如 HCl H_2SO_4 $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 等則可加增硝酸之氯化量，而最有力者爲亞硝酸，生成於反應之初，可使池之電動力常在其平衡之數。

若用發煙硝酸則電動力約爲 1.96 Volts。若用 45 至 65% 酸則爲 1.8 至 1.9 Volts。因陽極之電壓差約爲 -0.8 Volts 而陰極之電壓差約爲 +1.0 至 1.1 Volts。其總差則爲 1.0 至 1.1 減去 (-0.8) 而爲 1.8 至 1.9 Volts。此池之傳電度頗高，而電阻力則頗低，約 -0.1 至 0.2 Ohm。其不便處則因發生亞硝酸煙耳。

重鉻酸電池 Bichromate cell 卽 Chromic acid cell 只用單液電液爲硫酸與重鉻酸鉀或鈉之溶液。陽極爲兩炭板，而陰極爲鋅條，介於其間。未用時將鋅極抽出，鉻酸爲氯化劑，不至如硝酸之發煙。

全池之反應爲



鋅爲電液所侵蝕，并發生氫氣爲鉻酸所氯化而爲 H_2O 。因 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 比 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 較易溶解，故多用之。用鉀鹽時，電液應爲 8—10 份 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ，10—18 份 H_2SO_4 ，100 份 H_2O 。用鈉鹽時，電液應爲 17—20 份 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ，20—24 份 H_2SO_4 ，100 份 H_2O 。阻電力爲 0.3 Ohm。此池之電動力尋常爲 1.3 Volts。若加可溶解之氯化物如 NaCl 者，可以增加鉻酸與氫氣之作用，惟同時亦使電液與鋅之作用增加而徒耗鋅耳。此池只適用於短期發電。(圖 12 爲 Grenet 鉻酸電池)

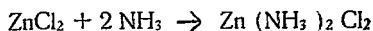
若以鋅極汞銓之，而浸於無釉磁筒內之硫酸，使炭極浸於鉻酸溶液，在筒外之池，則得兩液之鉻酸電池 (two-fluid Chromic-acid Cell)，如 Fuller 電池 (圖 13) 可以延長此電池應用之時期。

Lalande 電池 之電液爲鹼性而非酸性。德國 Umbreit 及 Mathes 製之銅極電池 (Cupron Cell)，及英國 Wedekind 製之 Neotherm 電池及美國 Edison Manufacturing Co 所製之 Edison-Lalande 電池均其卓著者也。

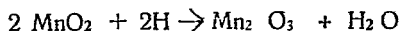
以鋅爲陽極，鐵或銅與氯化銅漿餅爲陰極。CuO 乃用爲氯化劑，以 30% KOH 溶液爲電液，上蓋以一層油，使不致與空氣中之炭酸氣接觸。鋅爲 KOH 所溶解爲鋅酸鉀 (Potassium Zincate)，所發出之 H 爲 CuO 所氯化爲 H_2O 。 $\text{Zn} + 2\text{NaOH} + \text{CuO} \rightarrow \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}$ 。電動力應爲 1.0 — 1.1 Volts，但尋常在 0.9 Volt 與 0.75 Volt 之間，頗爲恆定。Edison-Lalande Cell (圖 14) 不用銅或鐵，只以氯化銅版 B 介於兩個鋅版 A 之間，而浸於 20—25% NaOH 溶液。池爲磁製，鑄鋅版時，有汞加入，故能完全汞銓。製氯化銅版之法，昔以濕氯化銅粉與 4—5% 泥，

6—8% 煤膠之混合物共壓成版而後熱至赤紅但因氯化銅不能傳電故必須再使此版之外面均還原爲銅 Edison 以銅屑磨成細粉而燒之使完全氯化再以 NaOH 溶液濕之而壓成版乾燥後以紅熱之火烤之冷後乃以鋅塵還原其面而爲銅

Leclanche 電池 之電液爲濃氯化銨 ($\text{NH}_4 \text{Cl}$) 溶液 (約 20%) 並加容易吸水之物如甘油、氯化鋅或氯化鈣使電液不致因放置而失去水分 (圖 15) 以鋅棒 A 浸於此液以爲陽極而陰極則爲炭與二氧化錳混合所模成之圓筒 B 陽極鋅被溶解而成氯化鋅 $\text{Zn} + 2 \text{NH}_4 \text{Cl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + 2 \text{NH}_3$ 與所分出之 NH_3 化合而爲複鹽 $\text{Zn} (\text{NH}_3)_2 \text{Cl}_2$ 漸漸沉下分出



在陰極則氯氣被 MnO_2 所氯化爲水而 MnO_2 被還原還原爲三氯化錳



全池之反應可以簡單之式表示之 $\text{Zn} + 2 \text{NH}_4 \text{Cl} + 2 \text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2 \text{O}_3 + \text{Zn} (\text{NH}_3)_2 \text{Cl}_2 + \text{H}_2 \text{O}$ 。 MnO_2 氯化之作用頗慢其電動力應爲 1.4 — 1.65 Volts 但尋常均爲 1.1 + 1.2 Volts 電流只有 0.1 至 0.2 amperes 此池適用間斷需要如電鈴電話等其製造式樣甚多 Samson Cell 其最著者也

乾電池 (Dry Cells) 爲 Leclanchs 電池之一種因所用電液之量至少且爲鬆孔之物所吸收故應用甚便不致有倒傾之虞手燈電話電鈴汽車等用之甚廣裝筒爲紙板等不能傳電之物外以臘塗之使不能潮濕紙筒之內爲一鋅片所製之筒用爲陰極尋常 15 cms 高 6.25 cms 直徑及 0.3 至 0.55 mm 厚鋅筒之內裏以一層吸有氯化銨及氯化鋅溶液之紙醃氯化銨 25% 爲電液而氯化鋅則用以減少鋅極之蝕腐再內中則裝氯化劑及陽極氯化

劑爲二氯化錳與炭、墨炭或兩種炭之混合物。墨炭用以減少池之阻電力，並加氯化銨及氯化鋅少許。此混合物之成分如下：—

- 10 份二氯化錳
- 10 份炭及墨炭
- 2 份 NH_4Cl
- 1 份 ZnCl_2

或更加易潮濕之物如甘油或氯化鈣等使池不致過於乾燥。池之中心插入炭桿用爲陽極，然後上膠物封之，使池中之物質不易變乾。

乾電池之電動力爲 1.5—1.6 Volts，電流爲 18 至 25 amperes 尋常間斷用時，可供 30 ampere-hours

燃料電池 (Fuel Cells)

若以燃料燃燒先變爲熱力而後用蒸汽機或發電機變爲機力或電力則只有 10—15%。燃燒所發生之能力可以利用是大部分之燃燒化學能力，盡是廢棄。苟能以燃料之化學能力直接變爲電力而不經過熱力之階級，則能力之利用不難充分而工業界之福命大矣。此燃料電池之所以爲今日之電化學者一大問題也。

燃料之主要成分爲炭，若在尋常溫度時燃燒變爲 CO_2 ，則每原子重 (12 grams) 之 C，可發出 97650 cal。但其最高之有用熱力只有 96635 cal。炭爲四價故每原子重炭素之電化燃燒，須通過四 Faradays 之電氣，令 E 爲 C— O_2 電池之電壓則

$$E \times 96540 \times 4 = 4,19 \times 96635, \quad E = 1,05 \text{ Volt}$$

若用空氣燃燒以代純淨之氧氣，則電壓應較低而爲 1.04 Volts。在此電壓時，每 Kilo 炭之燃燒可供給 8940 Ampere-hours 之電氣，但炭之電性幾等於無而不能電解，且尋常所用燃料又非純淨之炭，故欲製成 C— O_2 電池，實非現在之科學實力所能及也。

今 $C + O_2 \rightarrow CO_2$ 時發生 96635 cal 而 $C + \frac{1}{2}(O_2) \rightarrow CO$ 時發生 29650 cal 故 $CO + \frac{1}{2}(O_2) \rightarrow CO_2$ 所發生之熱力比較由 C 直接變為 CO_2 所發生之熱力為少在尋常溫度時此為 61880 cal 故若以 C 先變為 CO 而後以 CO 與 O_2 電化為 CO_2 則得 CO- O_2 電池其能力雖只有 C- O_2 電池之 $619/966$ 即 64% 但真能電化利用之豈非燃料問題即為之解決耶以一分子 CO 與半分子 O_2 化合須通過 =Faradays 電流可照法計算其電池之電壓

$$E \times 96540 \quad 2 = 4.19 \times 61880 \quad E = 1.34 \text{ volts}$$

溫度高時則電壓變低如在 $200^\circ C$ 時為 1.25 volts, 在 $350^\circ C$ 時為 1.18 volts 在 $500^\circ C$ 時為 1.11 Volts, 在 $1000^\circ C$ 時為 0.88 Volts Bucherer 即根據高溫時之情形而研究以熔炸之碳酸鈉為電液所用電極一為鉛筒中通 O_2 氣一為鎳銅中通 CO 氣其反應有似下列:—

在 Anode: $CO + CO_3'' \rightarrow 2 CO_2 + 2\ominus$ (CO_2 之生成)

在 Cathode $\frac{1}{2} O_2 \rightarrow O'' + 2\oplus$ ($Na_2 O$ 之生成)

在電液 $O'' + CO_2 \rightarrow CO_3''$ ($Na_2 CO_3$ 之生成)

總反應 $CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$

但在實際上諸多困難不能成立後 Borchers 以 $CuCl$ 之 HCl 溶液為電液在陽極部則通過 CO 而在陰極部則通過 O_2 電極為銅電池中之反應理論如下實際上亦不能成立

在 Cathode: (a) $2 Cu^{++} \rightarrow 2 Cu^+ + 2 \oplus$

(b) $\frac{1}{2} O_2 + 2 Cu^+ + 2 H^+ \rightarrow 2 Cu^{++} + H_2 O$

總為 $\frac{1}{2} O_2 + 2 H^+ \rightarrow H_2 O + 2\oplus$

在 Anode: (a) $2 Cl' \rightarrow Cl_2 + 2\ominus$

(b) $Cl_2 + CO + H_2 O \rightarrow CO_2 + 2 H^+ + 2 Cl'$

總爲 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\ominus$

全池之反應爲 $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$

Mond-Langer 電池則以 H_2 與 O_2 電化而成 (蓋炭燃燒時若通過水花則水被分解而生氫氣) 電液爲淡硫酸置於細孔隔膜池 (C) 中 (圖 16) C 之兩面以甚薄而塗鉛黑之鉛片覆之鉛片上有多數小孔每 Cm^2 約有 1500 此兩片即爲電極再將隔膜與電極夾於 ebonite 架 A A' 及 B B' 之中惟 B, C 之間餘有空處以爲電解之室一邊通入氫氣而他邊則通入氯氣在氫氣電極即陽電極一邊因有 HSO_4^- 及 SO_4^{--} 之流過而在氯氣電極即陰電極因有 H^+ 流通故生成水此種電池爲氣體燃料電池之最良者然在工業上尙不能成立

Limner 電池 亦用 H_2SO_4 爲電液以炭與濃硫酸化合而發生 SO_2 再通入電池使其與空氣中之 O_2 電化而成 SO_3 溶解於電液復爲 H_2SO_4

Jacques 電池 爲鹼性電池以熔洋之苛性鉀爲電液炭與鐵爲電極

在陽極之反應爲 $\text{C} + 6\text{OH}^- + 4\oplus \rightarrow \text{CO}_3^{--} + 3\text{H}_2\text{O}$

在陰極之反應爲 $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\ominus \rightarrow 4\text{OH}^-$

總共爲 $\text{C} + \text{O}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{CO}_3^{--} + \text{H}_2\text{O}$

氫氣電池 (Hydrogen-Chlorine Cell)

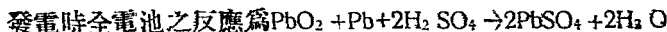
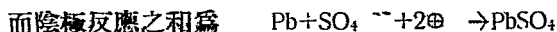
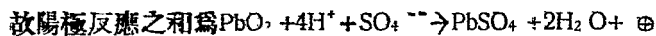
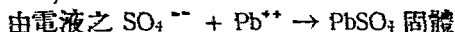
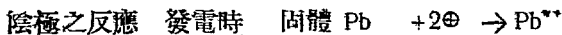
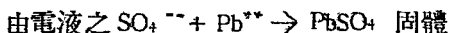
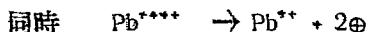
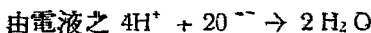
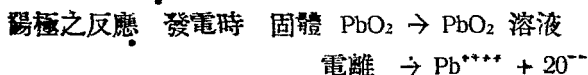
電解所發生之氫與氯可使其化合而爲鹽酸若能用電化法使此兩氣直接變爲 HCl 則於製鹼工業可多一種重要之副產物惟尙缺適用之電池耳

$\frac{1}{2}\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl}$

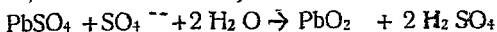
鉛極蓄電池 (Lead Storage Battery or Accumulator)

鉛極蓄電池以過氧化鉛 (PbO_2) 爲陽極鉛爲陰極浸於硫酸

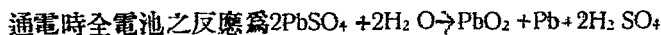
電液則發生化學作用而得電流，俟兩極之鉛及過氧化鉛均變為硫酸鉛後，則不再生化學作用，故亦不再生電流。但若以電流由原來電流之反對方向而通過此用竭之電池，則電極復還原，而電池又可用以發電矣。



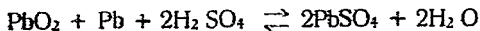
當通電時，兩極均為 PbSO_4 ，在陽極之反應為



在陰極之反應為 $\text{PbSO}_4 + 2\text{H}^{++} \rightarrow \text{Pb} + \text{H}_2\text{SO}_4$



通電時之反應適為發電時反應之還原，故此電池之完全反應為可逆反應



由左至右代表發電反應，由右至左則代表通電反應。

鉛極蓄電池之電壓大部以硫酸之濃度為正比。

硫酸之比重 硫酸之濃度(%) 電壓(Volts)

1.05 7.37 1.906

1.15 20.91 2.010

| | | |
|------|-------|-------|
| 1.20 | 27.32 | 2.051 |
| 1.30 | 39.19 | 2.142 |
| 1.40 | 50.11 | 2.232 |

實際時所用硫酸之比重爲 1.15 至 1.20，故其電壓爲 2.010 至 2.051。電壓亦因電液之溫度而稍有變遷，如用 1.15 比重時，在 0° 之電壓爲 2.010 至 2.004，若在 50° 時則增加至 2.023。

鉛極蓄電池之電量效率爲 95%，而電力效率則爲 75-85%。

蓄電池所用之極板普通有兩種製法。一爲蓄電池發明者 Gaston Plante 之法，略加改良，以純鉛板鑿成綫紋，如圖 17，a 爲 Tudor 式之截面，b 爲 Berlin-Hagen 之 A. F. A. G. 式，c 爲 Dujardin-Plante 式。再浸於硫酸與硝酸之混液而令侵蝕，則板面成一厚層硫酸鉛。若以此板爲陽極在硫酸液中電解之，使氯化而爲過氯化鉛，用爲蓄電池之陽極。若以氯化鉛之版爲陰極而電解之，則被還原而爲海絨狀鉛，用爲蓄電池之陰極。Plante 式之陽極，甚爲通用，其陰極則不常用，多以 Faure 式代之。

Faure 式極版乃以硬鉛之含有 5% 錫者爲之，版鑿成多孔，如圖 18，a 爲 Chloride Co. 之陽極，b 爲 Tudor 式之陰極。細孔之中，實以氯化鉛與硫酸混合之漿，俟其乾硬後，則置於硫酸液中而電解之。一極被還原爲海絨狀鉛，他極被氯化爲過氯化鉛。

鎳極蓄電池 (Nickel Storage Battery) 爲 Thomas A. Edison 所發明 (1898-1900)，故通稱爲 Edison 氏蓄電池。因其用苛性鉀爲電液，故又稱爲鹼性蓄電池 Alkaline Storage Battery，有時亦稱爲鐵極蓄電池 (Iron Storage Battery)，因其陽極爲氯化鎳而陰極則爲鐵粉。

通電時電液中 OH^- 游子流至陽極，生反應



氮氣與氧化鎳化合而為二氮化鎳 $\text{NiO} + \text{O} \rightarrow \text{NiO}_2$

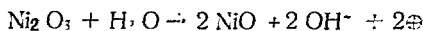
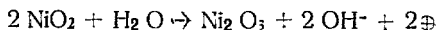
氮化鎳復與過氮化鎳化合而三氮化鎳 $\text{NiO}_2 + \text{NiO} \rightarrow \text{Ni}_2\text{O}_3$

但鎳極之成分不盡為 NiO 而有 NiO_2 則先自變為 Ni_2O_3



Ni_2O_3 或受氮化而為 NiO_2 , $\text{Ni}_2\text{O}_3 + \text{O} \rightarrow 2 \text{NiO}_2$

故鎳極為 NiO_2 與 Ni_2O_3 之混物其發電時之反應為



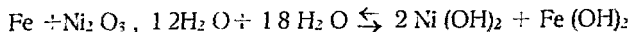
或可以 $\text{Ni}_2\text{O}_3, 12 \text{H}_2\text{O} - 18 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{Ni}(\text{OH})_2 + 2 \text{OH}^- + 2\oplus$

代表陽極之反應由左而右為發電由右而左則為通電

至於陰極之反應較為簡單, $\text{Fe} + 2 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2 - 2\oplus$,

由左至右為發電由右至左則為通電

若將此兩式合併之則此蓄電池之完全反應為



鹼性電池之電壓因電液濃度之增加而減少有如下表

| 苛性鈉之濃度 (N) | 電壓 |
|------------|--------|
| 1.00 | 1.3510 |
| 1.15 | 1.3368 |
| 2.82 | 1.3377 |
| 5.3 | 1.3349 |

尋常所用苛性鉀之濃度為 21% KOH (比重 1.21) 間加氮化鎳 (LiOH) 少許開始時之電壓為 1.45 Volts, 惟速降至 1.3 電流由 30 至 60 amp, 電量為由 150 至 300 amp. hrs. 電量效率為 82%, 電壓效率為 72%, 故電力效率為 59%。

圖 19 為 Edison 電池之陽極片圖 20 為其陰極片陽極為數管所疊成管邊有細孔管內則實以互層之氮化鎳及單體鎳

之細鱗片管乃以薄鋼製成鍍鎳陰極爲數扁長鋼匣所疊成匣亦鍍鎳內實以細鐵粉與水銀圖 21 爲 Edison 電池之全形 A 爲陽極架 B 爲陰極架 C 爲陽極中之管 D 爲陰極中之匣共置於電池 E 中，以不傳電體 G 及 F 隔別電極與電池之牆使不傳電池以蓋 H 蓋之有電極之上端伸出 (I) 用以接電及加入電液之口 O。

參考書

1. Cooper—Primary Batteries.
2. Wadsworth—Primary Battery Ignition
3. Wade—Secondary Batteries
4. Morse—Storage Batteries
5. Treadwell—The Storage Battery
6. Dolegalek—Theory of Lead Accumulator
7. Blein—Elemente und Akkumulator
8. Holland—The Edison Storage Battery
9. Plante—The Storage of Electrical Energy (1887)

第五章 電解製造氫氣及氯氣

若加少量硫酸或苛性鹼於水而電解之則有氫氣由陰極，氯氣由陽極而發出其變化可以下式表之。

用硫酸時：— $H_2SO_4 \rightarrow H^+ + H^+ + SO_4^{--}$

在陰極 $H^+ + H^+ \rightarrow H_2$

在陽極 $2SO_4^{--} + 2H_2O \rightarrow 2H_2SO_4 + O_2$

用苛性鈉時：— $4NaOH \rightarrow 4Na^+ + 4OH^-$

在陰極 $4Na^+ + 4H_2O \rightarrow 4NaOH + 2H_2$

在陽極 $4OH^- \rightarrow 2H_2O + O_2$

用氯氧化鉍時：— $2Ba(OH)_2 \rightarrow 2Ba^{++} + 2OH^- + 2OH^-$

在陰極 $2Ba^{++} + 4H_2O \rightarrow 2Ba(OH)_2 + 2H_2$

在陽極 $2OH^- + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + O_2$

電解氯化鹼類時除氯氣外亦得大宗氫氣為其副產物：—

$2NaCl \rightarrow 2Na^+ + Cl^- + Cl^-$

在陰極 $2Na^+ + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2$

在陽極 $Cl^- + Cl^- \rightarrow Cl_2$

淨純之水並非傳導體若如上述加酸或鹼而電解之則電解之直接反應雖為分解酸或鹼而其間接反應則無異分解水為氫與氯也所須之最低電壓可得而計算之。

水之化合熱為 68400 calories—“Joule”之電力等於 .239 “calorie”故欲分解一相當量 (equivalent weight) 之水須用 $\frac{68400}{.239} = 285714$ Joules “即 Volt-coulombs” 一相當量之水分出二相當量之氫故須 2×96500 Coulombs 之電流如是則分解水為氫氯二氣之電壓應為 $\frac{285714}{2 \times 96500} = 1.48$ Volts 若分解 10—20% H_2SO_4 溶液或 10—25% NaOH 溶液則須 1.67 Volts 在大宗製造時之電壓為 1.9 至 4.0 Volts

96500 Coulombs 電流，可以分出 1 gm 氫，故 1 amp-hour (3600 Coulombs) 應可分出 0.374 gm 氫 (即為在標準溫壓時 .0148 立方尺氫氣)。尋常工業上所用之電池，約須 400 amps，故每點鐘可分出 $400 \times .0148 = 5.93$ cu. ft. H。同時有 2.96 cu. ft. O。今其電壓為 1.67 電流為 400 則發生此氣所須之電力為 $400 \times 1.67 = 668$ "Watt-hours" 即為 .668 "K. W. H." (Kilo-watt-hour) 故 1 K. W. H. 在 1.67 電壓時，應可以分出 8.8 立方尺氫。在實際時可得 4.5-8.25 立方尺。

若有電解工廠，每日二十四時可出 15170 立方尺氫氣，則每年照三百日計算，應出 $15170 \times 300 = 4551000$ 立方尺。每電池在 2 volts 電壓時之電流應為 400 amps，即為 .8 K. W. H. 之電力。若工廠有 100 電池，則每年所需之電力應為 $100 \times .8 \times 24 \times 300 = 576000$ K. W. H. 若假定 25% 之損失於電機者，則每年所需之電力應為 720030 K. W. H.

若欲將氣體壓縮，則壓氫氣時用每方寸三百磅壓力，每點鐘須 1.6 K. W. H.，每年則須 $1.6 \times 24 \times 300 = 11500$ K. W. H. 壓氮氣時用每方寸一千八百磅壓力，每點鐘須 4.8 K. W. H.，每年則須 $4.8 \times 24 \times 300 = 34500$ K. W. H.

故總共所需之電力，每年應為 $720000 \div 115000 + 34500 = 766000$ K. W. H. 可出 4,551,000 立方尺氫氣與 2,275,000 立方尺氮氣。

電池有 D'Arsonval (1885 年), Latchinoff (1888 年), Renard (1890 年) 及 Bell (1893 年) 諸種，惟皆不大適用。今將新式電池如 Schmidt, Garuti 與 Pompili, Schoop, Schuckert, International Oxygen Co, National Oxy-hydric Co 等略述於下。其他若 Burdett (美國專利權 1086804, 1914 年), Tommasini (美國專利權

1035060, 1912 年), Fischer, Leuning 與 Collins(美國專利權 1004249, 1911 年), Siemens and Halske, Siemen Bros & Obach (英國專利權 11973, 1893 年)諸式, 則爲用尙未廣, 故只提及。

Schmidt 電池 (德國專利權 111131, 1899 年) 爲德國 Zurich Maschinenfabrik Oerlikon 所造如圖 22 及 23, 池爲濾壓機式 (filter-press type) 有鉄製之雙性電極 (bipolar electrodes) 電極鐵版 e e 之緣甚闊, 而中部則凹入, 兩版相合, 中空處爲電池, 池中盛苛性鉀或碳酸鉀之溶液, 全池由石棉隔膜 d 分爲兩部, 鐵版上緣有二孔 h, o, 下緣亦有二孔 w, w', 橫貫全池, 下端道二, 用以導入電解液於電池, 上端二道導出氫氣與氯氣, w 與 h 則連於陰極部, 而 w' 與 o 則連於陽極部, 導入電解液之二道, 乃與導入之總管 W 相通, 而導出氣體之二道, 則通於洗氣槽 H 及 O, a 活塞乃卸空電池之出路。

電解之液爲 10% 碳酸鈉溶液, 電壓爲 2.5 Volts, 能力效率爲 54%, 氯氣純度爲 97%, 而氫氣之純度則爲 99%, 若欲得更純之氯氣以供醫藥之需, 則可以之經過熱至 100° C 之鉑而得 99.8—99.9% 之氯氣, 雜以 .1—2% CO₂ 及氫氣。

Garuti 與 Pompili 電池 (英國專利權 23663 (1896 年)) 以鹼性水液爲電解液, 池及電極均爲鉄製, 如圖 24 及 25, c c 爲電極, 有鉄片隔膜以隔之, 隔膜之下端則有細孔 a 爲陽極部, 共通於氯氣之出口 b 爲陽極部, 共通於氫氣之出口 H, 相鄰電極之電壓須在 3 Volts 以內, 所製出之氫氣爲 98.9%, 氯氣爲 97%, 每 m³ 之混合氣體須 4.17 K. W. H. 電流效率爲 96%, 能力效率爲 57%。

Shoop 電池 (德國專利權 141049 (1901 年)) 電極爲鉛製, 如圖 26, 每極以磁管包圍之, 管之下端有孔, 而其頂則閉塞, 故電極

互相離隔而兩種氣體亦不致相混所用電解液爲淡硫酸（比重 1.235）每池之電壓爲 3.9 volts 池爲長圓形有鉛鑲其內面置電極兩對電極之下端亦有細孔以便電流與電液之流通也

若不用鉛極而用鐵極亦可惟更用鹼液而已電壓亦較少約 2.25 volts

每 H. P. H. 可生 97.5 liters 氫氣與 48.7 liters 氧氣故每 m³ 混合氣體須 6.2 至 6.8 H. P. H. 所製之氧氣爲 99% 氫氣爲 98%。

Schuckert 電池 德國專利權 80504, (1896年)爲 Elektrizitats A. G. vorm Schuckert & Co. Nurnberg 所製池爲鐵桶大約 26" × 18" × 14", 可容 50 liters 每對異性鐵製電極有不傳電物以隔之而電極之上則有鉄鐘罩蓋之用以採集所發生之氣

I. O. C. 電池 爲美國 The International Oxygen Co 所製造池爲一鐵匣用爲陰極內有一小池爲含炭甚少之鋼所製有多數細孔卽用爲陽極兩極之間有石棉布爲隔膜每池須電 393 amps 電壓爲 2.62 volts 溫度爲 30° C. 每點鐘可出 3 cu. ft. 之氣 Halter 電池與此相似(圖27爲 I. O. C. 電池)

Levin 電池 爲美國 Electro-laboratory & Co 所製池爲鐵匣 (E) 匣內有兩個陽極 (H) 極上有孔其中則置一陰極 (J) 陰極與陽極之間則有石棉隔膜 (I) 下爲隔膜之支架每池須二百 amps 每日二十四時可出 38.4 立方尺氧氣經 C 由 A 出與 36.8 立方尺氫氣經 D 由 B 出 G, K 與 L 爲阻電物使不漏電

濾壓機式電池 濾壓機式之電池與 Schmidt 式同樣者頗爲發達有 National oxy-hydric Co. Chicago 所製者用鍍銀之電極電液爲 21% 苛性鈉每 K. W. H. 可出 4 立方尺氧氣

他製者如法國之 Eycken, Lerov, Moritz 之電池(法國專利權

459967, 1912 年) L'Oxydrique Francaise generator 電池 (法國專利權 397319 1908 年) 及 Siegfried Barth, Dusseldorf 氯氫發生器皆是減壓機式。

參考書

1. Taylor—Industrial Hydrogen.
 2. Engelhardt—Electrolysis of Water—Processes and Applications.
- 補白 “W. Nicholson and A. Carlisle, May 2, 1800, happened to put a drop of water in contact with two wires from an electric battery and noticed the formation of small bubbles of gas about the tips of the wires when the tips of the wires were not in contact. They then immersed the two wires in a glass of water, and found that gases were formed about both wires. They found the gas collected at one wire to be hydrogen, and at the other wire, oxygen. Two volumes of hydrogen were collected for every volume of oxygen. The gases were mixed and exploded. The result water, this is very interesting”.

第六章 電鍍與電型

電鍍 (Electro-plating)

電鍍者乃以他種金屬用電氣分解方法而塗於金屬器具之謂也。其主旨在使器具之外觀增美，而經久不變。尋常所用以電鍍之金屬，為鎳、銅、鋅、錫、黃銅、銀、金等。銻色似銀，可用代鎳。鉛最耐久，以是寶貴。

電鍍之主要設備，為電鍍池 (Plating Vat)。普通所用者多為木桶，內以鉛鍍之，或以橡膠、松脂及胡麻油之混合物塗之。有時亦用鉄池，或搪磁者。陽極為所欲鍍之金屬條，掛於鍍池上。縱置之黃銅桿上，器具則掛於平行之同樣桿上，即為陰極。尋常多用三桿，外向二桿為陽極，居中者則為陰極（參觀圖29）。使器具之兩面可以均勻鍍上。若用五桿，則外向二桿及正中一桿為陽極，而其他二桿為陰極。當每極有二桿以上時，將諸桿繹絡相連，由阻電匣 (Resistance Box) R 與蓄電池相通。較大之電鍍廠，多有發電機 D。可以鍍鎳池 N、鍍銅池 C、鍍銀池 S、鍍金池 G 等。平行相連於公共電桿，並裝電壓表 V 與電流表 A。此外電鍍廠之裝置，應有擦光銹機 H，可與由發電機之共同橫軸而旋轉之。I 為苛性鉀檢水洗液桶，J 為刷洗水桶，K 為氫化鉀洗液桶，L 為冷水桶，M 為熱水桶，P 為鋸末乾燥盆，O 則為包裝臺。

發電機應為直流式。電流宜富而電壓宜少。實際時所用電壓，多在六 Volts 以內：—

| | |
|---------|---|
| 鍍銅(硫酸液) | 1 ¹ / ₂ — 2 Volts |
| 鍍銅(氫化液) | 2 — 5 .. |
| 鍍銀 | 1 ¹ / ₂ — 2 .. |
| 鍍金 | 2 — 6 .. |
| 鍍黃銅 | 2 — 6 .. |

鍍鎳

 $\frac{1}{2}$ — 4 Volts

鍍鎳於黃銅或銅宜用低壓若鍍於鑄鐵或錫鐵則宜高壓

電流以器具之面積及鍍面之厚薄而殊若每點鐘欲鍍一磅金屬所須電流爲銅 386.4 Amperes, 銀 112.7, 金 185.8, 鎳 412.8 在器具面積之流電密度每平方尺應有之電流如下:—

| | |
|---------|---------------------------------|
| 鍍銅(氰化液) | 2 $\frac{1}{2}$ — 4. Amperes |
| 鍍黃銅(輕液) | 2 $\frac{1}{2}$ — 4 |
| 鍍黃銅(重液) | 10 — 25 |
| 鍍鋅 | 8 — 16 |
| 鍍錫 | 3 — 5 |
| 鍍鎳 | 2 — 7 |
| 鍍銀 | 2 — 4 |
| 鍍金 | $\frac{3}{4}$ — 1 $\frac{1}{2}$ |

此乃指靜液而言也若將鍍液攪拌之則電流密度可以加倍而電鍍之速度亦倍之蓋因動液之阻電力較低故電流易通而不致使鍍面“焦燬”或氯化并所鍍之面較爲平滑而有光澤

發電機之只有 6 Volts 電壓者依所須電流之多寡或爲 20 Amperes, 或爲 50, 100 250, 或 500 等其相當之驅動力應爲 $\frac{1}{10}$, $\frac{3}{4}$, $1\frac{1}{2}$, 3, 或 6 馬力驅動力可用蒸汽機煤氣機石油機或電動機等擦光機及拌攪軸亦須數馬力以驅動之拌攪之法可分爲二種一使溶液流動一使陰極轉動氣撥法如圖30.(Pneumatic process), 乃由壓氣機A 通空氣於縱置池底而有多孔之管則空氣細流之出於孔者使全液活動焉若欲使陰極桿轉動可以之連於轉軸而使滑輪轉動之以生擺搖動作(圖31)若所鍍之具爲環狀者可用緣鍍器 (Rim Plating Apparatus) 圖32以環裝置架上以爲陰極中有旋軸用螺齒輪轉動之環架之內有內陽極 A 其

外有外陽極B 庶全環可受均勻之電流若所鍍之物爲釘針等小件則可共置於可以旋轉之桶中如圖 33 鍍時諸件互相磨擦故鍍面大有光澤而且堅實桶軸斜放 45° 每秒鐘可旋 20—200 次

未鍍之先須先使器具之面淨潔庶能鍍上牢固若其面粗糙則宜磨擦之擦光機 (Scratch Lathe) (圖 29) H 大約須 $\frac{1}{2}$ —1 馬力擦輪直徑由六寸至十二寸硬者以剛砂 (emery or Corundum) 爲之或參以鐵丹 (Rouge) 石灰及沙末等軟者則用牛皮棕刷亦可用之若小件則可與鐵球或石球共置於可以旋轉之桶中使其互相磨擦既鍍之物亦須磨擦之使更加光澤

鍍物之面總不免有些油膩故必須浸於苛性鈉或碳酸鈉之沸液中。所承之池多爲木製不宜用塗錫之鐵內面亦不宜油漆之名爲洗滌池或苛性池 (patash tank) I

物面又不免有氯化物故必須浸於酸液以溶化之稱爲醃法 (pickling process) 而此池即爲醃池或浸池。酸醃之溶液因所浸之金屬而異。錫鐵及熟鐵宜用一分重之濃硫酸與十五分水之混合物。錫之醃液則僅爲淡硫酸或淡鹽酸。銅黃銅青銅及德國銀等則先浸於硝酸 (200 分重比重 1.33) 食鹽 (1 分) 及烏煙 (1 分) 之混合物。食鹽乃用以減少硝酸之侵蝕性而烏煙則使一部分之硝酸變爲亞硝酸。俟所有雜物均被此液溶解後則將物體用熱水洗之令其速乾再浸於光澤醃池 (bright dipping bath) 使生光澤。此液乃爲硝酸 (75 分重比重 1.38) 濃硫酸 (100 分) 及食鹽 (1 分) 之混合物。再將物體用清水洗濯之濕時即放入鍍池。黃銅有時不宜酸醃而用氫化鉀之熱溶液亦能溶解其氯化物作用雖遲鈍但不毀物面之本來光澤。此池名爲氫化池 K (Cyanid bath)。

電解洗濯法若以炭爲陽極而物件爲陰極在溶液中電解之則

物件上之雜物如油膩等可以氯化者均變爲氣而上升。設若物件之面亦稍被氯化，則將電流之方向變換使換爲陽極，則可溶解物件之在空氣中受氯化者亦可以同法治之。

除熱水池 及冷水池 L 用以清洗外，并有擦洗池 J (Scouring trough) 用刷以擦去留於小縫之酸液等。既鍍之後，則將物件藏鋸末盆 P (Sawdust pan) 盆用鐵製，以氣燈或蒸氣熱之，使物件乾燥。

有時不用電鍍而用浸鍍 (plating by dipping) 及觸鍍 (plating by contact) 若以一種較爲電正 (electro positive) 之金屬物件浸於較爲電負 (electro negative) 之金屬鹽溶液中，則較爲電正之金屬被溶解而較爲電負之金屬，即行由溶液中分出而沈鍍於較爲電正之金屬物件上。例如以鐵器浸於硫酸銅之溶液中則銅自行鍍于鐵面是爲浸鍍。俟鐵面有一薄層銅後則交換之作用自行停止。設若金屬物件不甚電正，而不能沉澱液中之金屬則可以一鋅片浸於液中而與此物件相連，則鋅當爲陽極以被溶解而使液中原有之金屬沉鍍於當爲陰極之金屬物件面上，是爲觸鍍。惟二法之用途均不廣。

鍍鎳

鍍鎳之電池，皆用木製而以純鉛裡之，不宜用敷鉛之鐵版。

在強酸性之鎳鹽溶液中不能使鎳鍍出因酸中之氫比鎳先行分出也。尋常所用之溶液爲硫酸鎳與硫酸銨之複鹽 ($\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2 \text{O}$) 另加硫酸銨少許以增其溶液之傳電度。若過鹹則所鍍之鎳爲鱗片狀而不堅實。中性之液亦然。欲得光滑而堅實之鍍鎳，則須加酸少許使液適由中和而變爲微酸性。

溶液大約爲 50—53 Be°；每千分水中可加五十分複鹽和廿五至五十分硫酸銨。另加之酸，可爲硫酸，惟最好爲有機酸如檸檬酸 (Citric acid) 安息酸 (benzoic acid) 等。鍍鎳溶液之製譜各有

變遷今舉其要者如下：—

| | |
|---------------------------------|-----------------------------------|
| (1) 硫酸鎳與硫酸銨複鹽 | 10 |
| 硫酸銨 | 4 |
| 檸檬酸 | 1 |
| 水 | 200 |
| (2) 硫酸鎳與硫酸銨複鹽 | 10 |
| 硫酸銨 | 4 |
| 安息酸 | 1 |
| 水 | 200 |
| (3) 硫酸鎳與硫酸銨複鹽 | 70 |
| 重碳酸鈉 | 8 |
| 水 | 1000 |
| (4) 硫酸鎳與硫酸銨複鹽 | 10 |
| 硼酸 | 2 ¹ / ₂ — 5 |
| 水 | 150 — 200 |
| (5) 硫酸鎳 | 6 |
| 檸檬酸鎳 | 3 |
| 磷酸鎳 | 3 |
| 安息酸 | 1 ¹ / ₂ |
| 水 | 200 |
| (6) 磷酸鎳 | 10 |
| 檸檬酸鎳 | 6 |
| 焦性磷酸鈉 (Pyrophosphate of Sodium) | 10 ¹ / ₂ |
| 重亞硫酸鈉 (Bisulphite of Sodium) | 1 ¹ / ₂ |
| 檸檬酸 | 3 |
| 氨水液 | 15 |

| | |
|---------|-----|
| 水 | 400 |
| (7) 醋酸鎳 | 2 ¾ |
| 醋酸鈣 | 2 ½ |
| 水 | 100 |

氯化鎳液亦可用以鍍鎳，惟不可用於鐵地之物，因鐵若在此液鍍之則易生銹。

陽極爲純鎳，宜無銅雜之。溫度爲尋常房中溫度，電壓爲 1 ½ 至 5 Volts。在陰極之電流密度，每 dm^2 應爲 0.6 amp。兩三分鐘時，即能使物體全部鍍鎳，而有數氣泡連續發出。若電流過弱，則所鍍之鎳面，即變爲污色。若電流過強，則氣體發生更爲洶速，而鎳之色盡變爲黑矣。鍍大件時，電流密度不能一致。若深浸於液，則電流較強。故若非將大件物體旋轉而電鍍之，則浸深之部所受鎳層必較浸淺之部爲厚。

鐵亦可以鎳鉍複鹽之溶液而鍍鎳。惟尋常多先鍍銅於鐵面，而後再以鎳鍍之。因鐵面苟非十分純滑，鎳不易附着牢固也。

鍍銅

須行鍍銅之器具，多爲鈦、錫、鋅等所製。而此等金屬，於鍍金、鍍銀、鍍鎳之前，多先行鍍銅。鈦、錫、鋅比銅更爲電正，故若以之浸於硫酸銅溶液中，則即與液中之銅交換。器具之外面薄層溶解於硫酸，而銅沉澱其上。但如是所鍍之銅，常爲海綿狀，不能固着。故浸濡法不適於鍍銅也。若欲電鍍，則須設法減少溶液中銅質電子之濃度，而並不減少溶液中所含之銅量總數。蓋化合銅分解爲游子銅 (ionic Copper) 之速度既減少，則不爲錫、鈦、鋅等所沉澱，而可待通電後再行鍍上。通常用鈉與銅之氰化複鹽 $\text{KCu}(\text{CN})_2$ 溶液。此分子分解爲 K 正電子與 $\text{Cu}(\text{CN})_2$ 負電子，而銅之正電子，則又由 $\text{Cu}(\text{CN})_2$ 負電子所分解而成。其分解之速度因之而慢，慢則銅

質電子必淡而不爲較爲電正之金屬所沉澱矣。

電鍍溶液可以鈉銅之氰化複鹽溶解於水而成 3—8% 之液，或以氰化亞銅溶解於氰化鈉液外，更加 0.2% 氰化鈉與由 1/2 至 1% 碳酸鉀、碳酸鈉者，乃用以增加溶液之傳電度，而遊離氰化鈉則用以增加溶液溶解正電極之速度也。若以銅鹽製造氰化亞銅時，則銅鹽須先加亞硫酸鈉使還原爲亞銅鹽，而後加氰化物，不然則有氫氣發生，甚爲危險毒質，須謹慎留意。

下列兩種溶液 (一) 爲鈹製器具鍍銅液 (二) 爲鋅等器具鍍銅液

| | |
|--|----------|
| (一) 結晶碳酸鈉 | 25 |
| 次亞硫酸鈉 | 20 |
| 醋酸銅 | 20 |
| 氰化鉀 | 22 |
| 水 | 1000 |
| (二) 重酒石酸鉀 (KH C ₄ H ₄ O ₆) | 19 |
| 結晶碳酸鈉 | 42.5 |
| 硫酸銅 | 19 |
| 苛性鈉液 (比重 11.1) | 30 c. c. |
| 水 | 1000 |

所用電壓大約爲 3 Volts 溫度爲 50—60°C 電氣密度宜大，足以使氣體洶洶上升。

若欲使鍍銅之面現斑色，可以之浸於硫化鈉之溶液中，使生氯化之銅。

鍍鋅 (Zinc)

鋅鍍爲保護鐵製器具之須，其比錫爲更通用者，因其較鐵爲電正，設若鐵之一部分被濕，則鋅溶解以代鐵，可無融爛之虞。

鍍鋅之法有三一爲電鍍二爲浸鍍三爲粉鍍 (Sherardizing) 粉鍍者乃以器具熱於鋅粉 (Zinc dust) 至 300°C , 塵細之鋅粉即密沉於器具之面上浸鍍即以器具浸於熔解之鋅用之最多電鍍之鋅尚不如浸鍍者較有光輝惟電鍍者較爲耐久。

電鍍溶液:—

| | |
|---|------|
| 硫酸鋅 ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) | 200 |
| 硫酸鈉 ($\text{Na}_2 \text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) | 40 |
| 氯化鋅 | 10 |
| 水 | 1000 |

硫酸(使成酸性)

電流密度爲由 $\frac{1}{2}$ 至 $2 \text{ amp} / \text{dm}^2$ 溫度爲 $40-45^{\circ}$

另加之硫酸使其易溶正極之鋅被溶解之鋅量比用鍍之鋅量爲較多故常宜加硫酸少許使溶液常現酸性。

鍍錫

錫乃鍍蓋鐵製器件之常用金屬可用浸法或用電法今將所用溶液列舉數種

浸鍍液:—

| | |
|-----------------------|-----------------|
| (一)氯化錫(熔過) | $2 \frac{1}{2}$ |
| 錳礬 | 75. |
| 水 | 5000 |
| (二)氯化錫(熔過) | 1000 |
| 焦性磷酸鈉 (Pyrophosphate) | 5000 |
| 水 | 300,000 |

電鍍液:—

| | |
|------------|------|
| (一)氯化錫(結晶) | 600 |
| 焦性磷酸鈉 | 5000 |

| | | |
|---------|---------------|-----------------|
| 水 | 500,000 | |
| (二)氯化錫 | 200 fluid oz. | } 用時 70°F |
| 焦性磷酸鈉 | 30 磅 | |
| 苛性鈉 | 30 „ | |
| 氯化鉀 | .30 „ | |
| 水 | 100 gal. | |
| (三)氯化錫 | 100 oz. | } 用時溫度100—110°F |
| 氯化鋁 | 56 磅 | |
| 焦性磷酸鈉 | 20 磅 | |
| 水 | | |
| (四)氯化錫 | 600 fluid oz. | } 此爲冷用液 |
| 苛性鈉 | 1200 oz. | |
| 酒石酸鉀 | 400 oz. | |
| 水 | | |
| (五)過養化錫 | 16 磅 | |
| 醋酸鋅 | 2 oz. | |
| 氯化鉀 | 2 oz. | |
| 苛性鈉 | 60 磅 | |
| 碳酸鉀 | 15 磅 | |
| 苛性鈉 | 5 磅 | |
| 水 | 75 gal. | |
| 溫度 | 75°F. | |

鍍黃銅 (Brass Plating)

黃銅爲銅與鋅之合金。若欲使二者同時鍍上，則二種金屬之在溶液中，其電子須有相等電壓。若以鍍銅之氯化鹽溶液中之銅代以一半之鋅，則銅鋅可以同時鍍上，而爲黃銅。正電極宜用黃銅。

通用溶液:—

| | |
|-----|-----------------------------------|
| 炭酸銅 | 8 oz. |
| 炭酸鋅 | 4 oz. |
| 氰化鈉 | $\frac{1}{2}$ oz. |
| 氨水 | $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ oz. |
| 水 | 1 gal. |

溫度為 65°F, 若熱之至 120°F, 則沉鍍較速, 而所鍍之面亦較光亮。若鍍面之色太紅, 可加氨水或加氨水與微量炭酸鋅之混合物。若鍍面之色太淡, 可加炭酸銅。若發氣太多而無沉鍍, 則因太多氰化鉀之故, 可加銅及鋅之炭酸物。

若電流密度為 0.1 amp / dm², 則銅多于鋅, 而色澤太深。若用 0.3 amp. / dm², 則所鍍之黃銅有 80% 銅。若密度更略加之, 銅鋅之比例亦不大差, 惟色變綠耳。凡遇鍍面之色太深時, 可增電流密度。太淡時則減少之。

鍍鐵或錫製器具時, 宜加 2 $\frac{1}{2}$ oz. NaHSO₃ 及 1 $\frac{1}{4}$ oz. Na₂ CO₃ 于上列溶液, 另配成分如下:—

| | |
|------|-------|
| 炭酸銅 | 8 oz. |
| 炭酸鋅 | 2 oz. |
| 氰化鉀 | 1磅 |
| 重炭酸鈉 | 2 oz. |
| 重硫酸鈉 | 3 oz. |
| 水 | 1gal. |

另列數種鍍黃銅溶液之配合成分如下:—

| | |
|--------|---|
| (一)黃銅片 | 1 |
| 硝酸 | 4 |
| 水 | 2 |

(二)黃銅片

硝酸

碳酸鉀

氰化鉀

氨水

水

(三)硫酸銅

1

硫酸鋅

8

氰化鉀

18

水

(四)氰化銅

2 oz

氰化鋅

1 oz

氰化鉀

1 oz

水

1 gal

(五)硫酸銅

4 oz

硫酸鋅

4—5 oz

碳酸鈉

15 oz.

重亞硫酸鈉 (Na HSO_3)7 $\frac{1}{2}$ oz

水

1 gal.

(六)氰化銅

5 $\frac{1}{3}$

氰化鋅

2 $\frac{2}{3}$

氰化鉀

6

硝酸銨 ($\text{NH}_4 \text{NO}_3$)

1

硫酸銨 (NH_4)₂ SO₄

2

水

(七)碳酸銅

2 oz

| | |
|----------|-------------------|
| 炭酸鋅 | 2 oz |
| 炭酸鈉 | 4 oz |
| 重亞硫酸鈉 | 4 oz |
| 氰化鉀 | 4 |
| 亞砷酸 | $\frac{1}{20}$ oz |
| 水 | 1 gal |
| (八) 醋酸銅 | 10 oz |
| 醋酸鋅 | 1 oz |
| 醋酸鉀 | 10 oz |
| 水 | 5 gal |
| (九) 醋酸銅 | 5 oz |
| 硫酸鋅 | 10 oz |
| 氰化鉀 | 8 oz |
| 苛性鈉 | $4\frac{1}{2}$ oz |
| 氨水 | 1 quart |
| 水 | |
| (十) 醋酸銅 | $4\frac{1}{2}$ oz |
| 氯化鋅 | $3\frac{1}{2}$ oz |
| 氰化鉀 | 17 oz |
| 炭酸鈉 | 34 oz |
| 重亞硫酸鈉 | 7 oz |
| 水 | |
| (十一) 氯化銅 | 10 oz |
| 硫酸鋅 | $1\frac{1}{4}$ oz |
| 氰化鉀 | $1\frac{1}{2}$ oz |
| 炭酸鉀 | 10 oz |

水

| | |
|---------|---------|
| (十二)氯化銅 | 1 磅 |
| 硫酸鋅 | 2 磅 |
| 炭酸鉀 | 25 oz |
| 硝酸鉍 | 12 ½ oz |

水

| | |
|---------|--------|
| (十三)氯化銅 | 25 oz |
| 硫酸鋅 | 48 oz |
| 炭酸鉀 | 612 oz |
| 硝酸鉍 | 305 oz |
| 氰化鉀 | 12 oz |

水

5000

(十四)氯化銅

15 oz

硫酸鋅

35 oz

炭酸鉀

500 oz

氰化鉀

50 oz

水

5000

鍍銀

銀只能鍍於銅面及其合金，若欲以他金屬鍍銀，宜先以銅鍍之。器件并宜先在水銀池 (quicking bath) 浸之，庶銀能固着甚牢。水銀池中置下式溶液

| | |
|---------------------|-------|
| 鉀汞複鹽 $K_2 Hg(CN)_4$ | 30 gm |
| 氰化鉀 | 30 gm |
| 水 | 1000 |

浸後以水洗之，即刻放入鍍銀池

通用之電鍍溶液，為鉀銀之氰化複鹽 $KHg(CN)_2$ 。因在此液中，

可得堅實之銀鍍。若用硝酸銀則所沉澱之銀常成粒狀，加氰化鉀少許，可使較平。

$\text{KAg}(\text{CN})_2$ 之溶液中含有 1 至 5% 銀及 $1/2\%$ 遊離氰化鉀者甚為適宜。若遊離氰化鉀太多或太少所鍍之銀色澤均壞。陽電極為銀，電流密度之在陰電極者為 $0.15-0.5 \text{ amp} / \text{dm}^2$ 。若太高則銀色為黑褐。

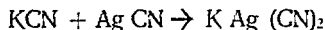
普通鍍銀液：—

| | |
|---------|------|
| 氰化鉀 | 20 |
| 硝酸銀或氯化銀 | 16 |
| 水 | 1000 |

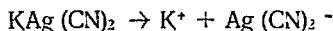
濃厚鍍銀液：—

| | |
|---------|------|
| (1) 氰化鉀 | 40 |
| 氯化銀 | 25 |
| 水 | 1000 |
| (2) 氰化鉀 | 25 |
| 氯化銀 | 25 |
| 水 | 1000 |

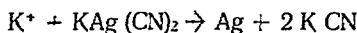
溶解時，氰化鉀與氰化銀化合為氰化銀鉀



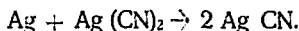
氰化銀鉀在水溶液中分解如下



K^+ 電質至陰極放電，與該處存在之氰化銀鉀化合，而生氰化鉀，并析出銀質



同時 $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ 電質至陽電極放電，與銀化合生氰化銀



氰化銀復與氰化鉀化合爲氰化銀鉀而銀乃如是連屬分出鍍上。

若欲使銀面現斑色可以之浸於沸騰之氫硫化氨 (Ammoniaun hydrosulphide) 之溶液中，被其變色，通常如氰化銀之色 (Oxidized Silver)。

鍍金

鍍金之溶液爲金與鉀之氯化複鹽 $K Au (CN)_2$ 製法，加氨於氯化金而沈下雷金 (fulminating gold) $Au NH_3 NH_2 \cdot 3H_2 O$ 洗之而後溶解於氰化鉀蒸去氨氣，金之濃度爲 0.35—1%。外加遊離之氰化鉀約倍之，電流濃度之在陰極者爲 0.2 amp/dm²。溫度可冷可熱，熱時所沈之金較爲堅實而色澤亦深，若加銅鹽則金色爲紅，加銀鹽則爲綠色，銅鹽與銀鹽俱加則現粉紅色。今將數種溶液列下：—

| | |
|------------------------------|-------|
| (一) 氰化鉀 | 4 oz |
| 氯化金 | 1 oz |
| 水 | 1 gal |
| (二) 氯化金 | 10 |
| 氰化鉀 | 30 |
| 氨水 | 50 |
| 水 | 1000 |
| (三) 氯化金 | 1 |
| 黃血鹽 (Potassium ferrocyanide) | 10 |
| 水 | 100 |
| (四) 氯化金 | 15 |
| 氯化鎳 | 3 |
| 黃血鹽 | 20 |

| | |
|----------------------|---------------------|
| 碳酸鈉 | 30 |
| 水 | 1000 |
| (五)氯化金 | 1 |
| 氯化鉀 | $\frac{1}{2}$ —1 |
| 磷酸鈉 | 50—60 |
| 重亞硫酸鈉 | 10—12 $\frac{1}{2}$ |
| 水 | 1000 |
| (六)氯化金 | 1 |
| 次亞硫酸鈉 (Hyposulphite) | 4 |
| 水 | 1000 |

電型 (Galvanoplasty)

以電解沉澱之法而製造精細之金屬模型是謂電型如欲鑄字時以字印於臘得其陰型 (Negative Cast), 所用之臘約半寸厚乃以細筆炭末灑其上灑法或用細刷或用篩或用機械然後以硫酸銅溶液倒於其上更灑入細鐵粉則鐵可代換銅為硫酸鐵而分出銅於是陰型之上又得一薄層之銅使其內面易於傳電乃以此臘片懸於酸性硫酸銅之溶液中用為陰極以純銅為陽極而電解之約一小時半後則取出而熱之熔去其臘而分出薄銅之陰型再以鉛錫合金之熔液倒入則得實型之鑄字。

欲製他種模型時亦可用同樣之法如圖34以電解製羊型先用臘製成陰型有數銅絲接觸於型之內部凹處使電流之傳佈均勻在電液中電解後則塑成模型照遠射光鏡 (Searchlight reflector) 可依 Cowper Coles 之法以電解製成舊式之射光鏡乃以玻璃鑿成 Paraboloid 形而後用化學法以銀沉澱其上使能迴光此法頗為耗費若用電解法則只須製成一模型即可依型而電沉以得無數之鏡模型為玻璃製其凸面磨鑿極細而成極精之模型再用

化學方法沉上一層之銀，乃以此模型用環架夾之，如圖 35，懸於可以旋轉之軸 E，而浸入於硫酸銅電解液，則銅沉澱於銀面，俟得相當之厚後取出而浸於溫水，漸漸熱之，則因金屬與玻璃之膨脹係數不同，可以容易分離之，所得凹形之銀面，與模型之凸面，至相吻合，亦甚精細，有強迴光性，今令銀之迴光性為 100，則鍍之映光性亦 100，而鉛為 74，鈀為 64，銀之迴光性雖甚高，惟因其易於失澤，不能耐久，故更以一層鈀鍍其上，雖鈀之迴光性較低，而能耐久不變，最為適宜之金屬，所用之電液為含有 0.62% 氯化鈀銨 (Palladium Ammonium Chloride) 及 1% 氯化銨之溶液，須電壓 4 至 5 Volts，以迴光鏡置於陶製電池 R，如圖 36，凹面向上，盛電液，其中陽極為炭擺蕩於鏡面之上，陰極即為原鏡，電解後即得一層鈀鍍於銀之上面，取出而用熱水洗過，再在鋸木盆乾燥之。

參考書：—

1. Bonney—The Electroplaters' Handbook.
2. Barclay and Harmsworth—Electroplating.
3. Urquhart—Electroplating.
4. Urquhart—Electrotyping.
5. Pfanhauser—Production of Metallic Objects Electrolytically.
6. Watt—Electroplating and Electro-refining of Metals.
7. Coggeshall—the Modern Electro-plater.
8. Denny—The Electro—deposition of Copper.
9. Langbein—Electro—deposition of Metals.
10. McMillan—A Treatise on Electro—Metallurgy.
11. Partridge—Electrotyping.

第七章 電解分析

電解化學分析 (Electrolytic Chemical Analysis)

以所欲分析之物質溶液通電而分解之。則所欲測定之金屬分解而沉附於陰極。以天秤量之而得其增加之重量。陰極多為鉛製。若欲分析甚為電正之元素如鹼金或土鹼金屬則用汞為陰極。而秤所成之鹼汞合金 (alkali amalgam)。若鉛與錳之化合物電解時。則沉附於陰極者為其過氧化物。電負之元素如氯、溴及碘亦可以電解分析。惟須用銀之陽極。因其沉下氯化銀、溴化銀及碘化銀。可以秤量之。

元素之比氫素更為電正者。其溶液中之氫質濃度須低。欲減少氫質之濃度。須加氨 (NH_3)、硫化銨 ($(\text{NH}_4)_2\text{S}$)、硫化鈉 (Na_2S) 或氰化鉀 (KCN) 於溶液中。令成複雜之鹽而後電解之。如鐵、鎳、錒及錫等。只能由其複鹽中電解分出。

但有數種元素如鋅、鎳、鉍等。電解沉下時。均為海絨狀。而元素如銀等。為結晶狀。則須加少量膠狀物質如 gelatin 者。使成堅實之沉澱。固着於陰極鉑片上。惟由複鹽而沉下金之屬。多成光面薄層。而固着於陰極上。

電解之速度。可以攪拌而增加之。複鹽之電解。比純鹽為慢。但可增加溫度。而使其速度增加。電解之池。可用鉑皿。即為陰極。如圖 37。陽極則為旋轉鉑環。陰極亦可用鉑網圓筒。如圖 38。而以電解液置於玻璃杯中。鉑網之中。則置螺狀陽極。若須用汞陰極時。則置汞於小玻璃杯之底。以鉑線連接通電。而陽極則為可以旋轉之鉑片。 (如圖 41)。如欲使陰極旋轉時。如圖 42。可以白金坩堝為陰極。法以軟木 C 塞坩堝之口。中通一孔。使電桿 D 通過之。電桿與坩堝之底相接觸。陽極可用鉑片 A 為之。旋轉之軸。有滑輪 F 與滑輪 G 用帶連接。旋轉時。如不用電動機。可用水動機 K, M 為水之入口。L 為

水之出口電沉以後須先將電液用清水換去然後再停接電流不然則不免有既沉下之金屬而復被溶解之虞換清水之法最好利用吸虹 (Siphon) 如圖 43, 電液由虹流出而清水則另以有塞漏斗加入洗淨後再以酒精洗去陰極之水分而後在 100° 時乾燥之, 秤過以得其增加之重量電解時若欲連續滴入他種溶液以使沉澱不致成海絨狀而不堅實或使沉澱較快完全以減少電解之時間則尋常以此液盛於滴管而令管塞半開漸漸流下(如圖44)電解分析時如須加熱亦可以燈燃於其池之下電解分析之最便利裝置如圖 39 及 40, D 爲電解分析池, M 爲電動旋轉機, R 爲可以調制之阻電物, 用以調制分析應用之電流有量電表 A 指示之, F 爲 Fuses, 用以保護量電池使不致被過量之電所燬壞, 電動機乃以軟繩 C 接於 Socket T 並不用單獨之阻電物, 與電池同爲 Switch S 所開關。

參考書:—

1. Classen—Quantitative Analysis by Electrolysis.
2. Smith—Electro—Analysis.
3. Nissenson—The Arrangement of Electrolytic Laboratories.
4. Thomson—Rays of Positive Electricity and their Application to Chemical Analysis.

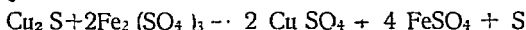
第八章 電解製煉金屬

銅

由銅礦直接電解製銅比舊法甚為簡單現在雖未發達將來之希望未可限量也。

Laozcyński & Stager 之法(德國專利權 144282 號 1902 年)曾用於俄國以炭酸銅或氯化銅礦用 5% 硫酸溶解之而電解其溶液陽極可用鉛製以絨包圍之使溶液中之鐵不與陽極接觸而受氯化。

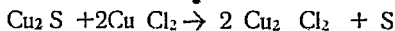
Eugenio Marchese (1885 年)法以 Cu_2S 、 Fe_2S_3 之礦為陽極在硫酸銅與硫酸亞鐵之硫酸溶液電解之則銅沉附於陰極而硫酸亞鐵 FeSO_4 被陽極氯化為硫酸鐵 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 然後可以溶化陽極。



此法可得 99.92 - 99.95% 之銅但大宗製造時則不成功因所分出之硫磺沉附於陽極增加電流之阻力太大。

Siemens-Halske 法(1892 年)以硫銅礦煨之而後以水溶解煨時所成之硫酸鐵 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 即侵蝕未煨過之硫化銅 (Cu_2S) 而得硫酸銅與硫酸鈹之溶液其分出之硫磺可以濾去將溶液在有隔膜之電池電解之用炭陽極則銅沉着於陰極然後以陰極部之溶液轉流入陽極部則亞鐵溶液被氯化為正鐵溶液又可用以溶化銅礦每池只須電壓 0.7 Volts。

Hoepfner 法(1890 年)即以氯化銅 (Cupric Chloride) 溶解未曾煨過之銅礦為氯化亞銅 (Cuprous Chloride):



氯化亞銅可以氯化鈉或氯化鈣保存之將此溶液用 0.8 Volts 電解之則銅沉附於陰極然後以其餘溶液轉流於陽極部使其氯

化為氯化正銅 (Cupric Chloride), 復可用以溶化銅礦但隔膜常被崩裂故更用無隔膜之電池(如圖45) A 為氯化亞銅溶液之入管經過陰極 C 時即分出一部分之銅沉附於陰極當其離陰極而至陽極則被氯化為氯化正銅因氯化正銅比氯化亞銅為重故沉於池底用虹吸管 B 以抽出。

由銅礦直接電解煉銅雖尚未發達而電解粗銅以精純之則為重要工業。

電解煉銅以美國為最發達純銅之應用於傳導體者為最多若銅中有雜質則其傳電度減少粗銅中多有貴重金屬電解煉銅亦欲以得其中以金銀等金屬。

法以粗銅鑄成片約長三尺闊二十寸厚 $\frac{3}{4}$ — 1 寸用為陽極電解液為硫酸銅之含酸性者電解後則銅被分出於純銅片之陰極陽極之成分舉兩例如下。

英國工廠所用陽極：— Cu 96.35 — 98.60%, Ag .05 — .20%, Au .003%, Pb .02 — 1.19%, Bi 0.04 — 0.05%, As .08 — .94%, Sb .10 — .40%, Fe .10 — .61%, Ni .10 — .28%, S .03 — .69%, O .05 — .70%。

英國陽極：— Cu 99.25%, Ag .338%, Au .001%, As .033%, Sb .054%, Pb .009%, Bi .002%, Ni .002%, S 及 Te .008%, O .30%。

其中主要之成分除銅外即為金銀每噸約有 30—60 oz 銀與 $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{2}$ oz 金。

據 Kiliani 之研究關於陽極中之雜質氯化亞銅並不為電流所侵蝕乃沉下於池底之滓渣而漸漸為硫酸所溶解。

硫化銅及硫化錳 (Se S) 沉於池底之滓渣金銀及鉛亦沉於池底之滓渣。

銻及氯化銻之一部沉於池底之滓渣，其他一部則被溶解復沉下為鹼性鹽。

錫及銻被溶解而沉下為鹼性鹽。

砒被溶解為砒酸，若只有 1% 以下在陽極中，則沉下於池底之滓渣。

鉛沉下為硫酸鉛而雜於池底之滓渣。

鐵、鋅、鎳及鈷被溶解而存在於溶液中。

池底滓渣所含者為：— Cu 11.01%，Ag 53.9%，Au .29%，Pb .91%，Bi .93%，Sb 6.25%，As 2.11%，Se .39%，Te 1.17%，SO₄ 5.27%，H₂O 2.38%，

未精煉之陽極成分與精煉後之陰極成分，可比較其分析如下：—

| 未精煉之陽極 | | 精煉後之陰極 | |
|-------------|-----------------|------------|--|
| Cu 99.25 % | Pb .009% | Cu 99.925% | |
| Ag .24—34% | Ni .002% | Ag .001 % | |
| As .02—.03% | Au .001% | As .001 % | |
| Sb .007 % | Pt .009% | Sb .001 % | |
| Fe .01 % | S, Se, Te. 008% | Bi .0001 % | |
| Bi .003 % | O .3 | Pt .0025 % | |
| | | O .007 % | |

所用電解液為硫酸銅與硫酸之溶液，約有硫酸銅 (Cu SO₄ .5H₂O) 12—20%，硫酸 4—7%。硫酸銅之濃度須高，硫酸可以增加溶液之傳電度，而阻氯化亞銅之沉澱，但若過多，則減少硫酸銅之溶度而使氫氣發生於陰極。

少量之氯化鈉、氯化鎂或鹽酸亦須加入於電解液，使銻、銻及銀易於沉澱而為氯氯化銻及銻 (Oxychloride of Antimony and

bismuth) 及氯化銀而雜於池底之滓渣

電解之後則溶液之成分變爲 Cu 51.80%, Fe 13.20%,
As 14.0%, Sb, O.62%, H₂SO₄ 48.0%

若欲回復滓渣中之金屬則以之浸於硫酸而通入空氣使銅鐵
鏽及錒易於溶解其不能溶解者爲鉛、金、銀若再加鉛而灼煉之則
可分出金與銀

若滓渣中有 Se 及 Te 則可加硝酸鈉與碳酸鈉而煨之即分
出金與銀製成陽極而電解分別之

若欲回復用過溶液中之金屬則可以蒸發而使硫酸銅結晶再
結晶而分出硫酸錒雜以少量之硫酸鐵等然後加鈦屑於殘餘之
液而回復所餘之銅則所得之液每 liter 約含有 1100 gms
H₂SO₄, As .1, Sb .2, Fe 1, Ni 5.3, Zu 1.5 gm, 再用爲電解液如
不須大宗硫酸銅則可用鉛之陽極而電解此污水以回復其中之
銅

電解時溶液須使流通若不流通則在陰極之溶液變爲太淡而
不得相當之銅沉下設若流通太快則滓渣被擾亂而參雜陰極電
流愈大則流通須愈速電流通乃以電池 A, B, C 階層排列一
邊 (E) 流入而他邊 (F) 溢出於其次下之池如圖 46 所示

電極之排列可有兩式一爲平行式 (parallel system) 一爲繹絡
式 (series system) 在繹絡式中如圖 47, 將數個粗銅陽極 A,
C, D, E, F, G 在同距離間排懸於電池中最後之電極爲薄片純銅
B 用爲陰極惟將頭尾兩極連接於發電機之兩端電流溶解陽極
(A) 之銅而沉附於其次銅片 (C) 之鄰邊此片之他邊則同時被溶
解而沉附於第三銅片 (D) 之鄰邊如是依次一面溶解而其他一
面沉下直至末尾之陰極只受銅之沉澱因欲分別尙未完全溶解
之一面粗銅與由電解而沉得之他面純銅故於電解之先以可以

供電之物塗於銅片之向陰極一面，庶純銅與粗銅可以容易剝開。尋常所用之電池約長十六尺闊五尺深五尺半，陽極約 $1\frac{1}{2}$ —3 寸厚，互相距離 $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{10}$ 寸。繹絡式電池可比平行式電池較大。

平行式電池如圖 48，則將陽極 A 與陰極 C 相間懸掛，以諸陰極相連而接於發電機之陰極，亦以諸陽極相連而接於發電機之陽極。陽極為粗銅，陰極則為甚薄之純銅片。

電解之溫度為 40—50° C. 電流密度每 dm^2 為 0.4—0.5 amps. 電壓之在陽極與陰極之間者為 0.2—0.4 volts

平行式至為通用，惟繹絡式尚用於兩個美國最大工廠如 Nichol's Refinery, Brooklyn, 及 Baltimore Refinery。每池所須之電流比平行式為少，但電壓較高，須 17 volts，而陽極之銅必須設分較高。電解之時間為十二日，平行式則須 20—24 日。繹絡式之電流密度每 dm^2 為 2 amps，故須流通較速。

平行式之電流效率為 96%，而繹絡式則為 90%。但相鄰兩極中間之電壓相差，在平行式者比在繹絡式者加倍（為 .25volts 與 .13 volts 之比），故平行式所須之能力比繹絡式較大 1.8 倍。每噸銅若用平行式須 300 K. W. H. 而繹絡式則只須 150 K. W. H.

但繹絡式必須用較上等之粗銅，故煉粗銅之耗費必甚高，有時非可強致。

鉛

P. G. Salom 法乃用於 Electrical Lead Reduction Co. at Niagara Falls 以硫化鉛礦 (galena) 搗碎裝於鎢鉛合金所製之皿，每皿與鄰皿有橡皮環隔之，並加入淡硫酸以掩蓋鉛礦而使上皿之底與下皿之酸相接觸，以四十至五十個皿連疊之，而兩極在頂與底之皿，庶中間之皿有如兩性電極，在上之礦為陰極，而皿則為陽極，電解

後分出氫氣與硫化鉛化合而為硫化氫與鉛：—



所得之鉛約97%。乃係海絨狀尋常氯化之為密陀僧 (litharge)。
每池須 2.5 volts 每磅鉛須 1 amp

或以硫化鉛礦與食鹽共煨而後用食鹽溶液以溶解之再行電解所得之氯化物

若由粗鉛而精煉純鉛則因欲得其中所含之銀及其他貴重金屬與銻及銻尋常粗鉛約有 .01% 銀

Keith 法以粗鉛為陽極用有醋酸鈉之硫酸鉛溶液以電解之，則得鉛分出而貴重金屬乃存於陽極下之渣滓中

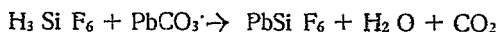
Tommasi 法以醋酸鉛溶解於醋酸鈉之溶液而電解之

氟氯化物法 (Oxychloride) 即以氟氯化鉛 (lead oxychloride) 之熔液在 500° C 時電解之是為 Barchers 氏法如圖 50，池為鉄製以不傳電物 P 分為陰陽兩部粗鉛陽極裝置於陽極部 B，溶解後即為電流所搬運於陰極部而沉下純鉛於 A。

過氯酸物法 (Perchlorate) (Siemen & Halske. 德國專利權 223668 號, 1910 年) 以過氯酸 (perchloric acid) 溶液而溶解白鉛 (white lead) 得過氯酸鉛 (lead perchlorate) 之溶液而電解之。

最適用之法為 A. G. Belts 所發明之氟矽酸法 (fluosilicate) (美國專利權 713277 號, 1902 年) 現在通用於英國與美國如坎拿大之 Consolidated Mining and Smelting Co. of Canada, Trail, B. C. 美國之 United States Metals Refining Company, Grasselli, Indiana, 及英國某煉廠之在 New Castle on Tyne 每廠每日平均約出 100 噸純鉛每池每日約用 4000 amps × 0.5 volt, 可出 750 磅純鉛

電解液乃以氟矽酸與白鉛 (PbCO₃) 化合而成：—



以硫酸與氟化鈣化合而得氫氟酸 (HF) 再以氫氟酸滴過純淨之砂或石英 (SiO_2) 初須用熱反應起始後則學化作用可以連續而得氟矽酸之溶液尋常所用之電解液每 Liter 約含 70—80 gm 鉛之在 PbSiF_6 者與 100 gm H_2SiF_6 陽極為粗鉛 (Pb 98.0% Ag .62%, Sb 0.6% Cu .24%, As .20%, Bi 0.10, Sn Fe, Au 0.05%) 三尺寬二尺高一寸厚與 $\frac{1}{16}$ " 厚之純鉛片相間排列每池有廿二陽極及廿三陰極池為木製以煤膠漆其內面共廿八池縱絡相連每池 86" 長 30" 闊 42" 深電解溫度為 30—35° C 八日至十日後則陽極被侵蝕其中之鉛溶化為 PbSiF_6 復沉下於陰極關於他雜物鋅、鐵、錫及錫亦被溶解其他金屬則均比鉛為電負故不溶解而殘存於渣滓鋅、鐵、錫則比鉛為電正故不由溶液沉下與 Pb 相雜若錫則易溶解又易沉下故於鑄陽極之先即須先除去之電流密度每 dm^2 為 .9—1 amp 每池之電壓為 0.3—0.38 Volts 所得之純鉛為 99.996%。

電解液中須有膠 (gelatine) 0.1% 則所得之鉛乃堅實而不致結晶其他物質如 Resorcinol, Hydroquinone, 及 Ortho-aminophenol 亦可用之。

鋅 (Zinc)

電解製鋅之法可分為兩種一為電解氯化或硫酸鋅溶液一為電解熔融態氯化鋅。

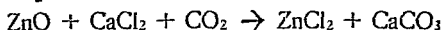
法以鋅礦煨之然後以淡硫酸溶化而得硫酸鋅溶液溶液須頗濃每 liter 約含 40—60 gms Zn 若太淡則有氫氣發生於陰極而使鋅之沉澱為海絨狀亦須有遊離酸約 .01—0.1N, 而使溶液流動溫度須低 0—10° C, 若太高亦生海絨狀之鋅電流密度亦須高每 m^2 約須 100—150 amps 金屬之比鋅更為電負者不宜存

在於溶液最壞者爲銅及砷雖有至少量 (0.04%) 之砷，亦能使氫氣發生，若有氯化劑亦然。

Anaconda 製銅公司每日可出“電解鋅”(electrolytic zinc) 一百噸其法乃以硫酸鋅之溶液電解，而用鋁之陰極初用 PbO_2 之陽極，因其在電流密度頗高時，易於崩裂，故改用過氯化錳 (Manganese Peroxide) 德國 Siemens and Halske 公司，亦用此法，可得 99.98—99.99% 之純鋅。

Hoepfner 法以鋅礦與 20% 食鹽共煨之於 $600^\circ C$ 而後溶解於水，則得氯化鋅之溶液雜以氯化鈉與硫酸鈉，若冷卻之至 $-5^\circ C$ ，則氯化鋅結晶而下，加漂白粉之溶液而沉下鐵、錳及鋅，再加鋅末而沉下鉛、銅等，然後電解之，則鋅沉下於陽極。

Brunner Mond and Co 以氨氣製鹼法 (Ammonia Soda Process) 所殘留之氯化鈣溶液，加氯化鋅而通入二氯化炭，則得下列反應：



然後以此氯化鋅之溶液電解之，則得鋅，每噸鋅須用 3500 K. W. H. 故每 H. P. year 可得 1.75 噸。

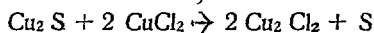
若欲電解熔態氯化鋅，可以鋅礦與氯化鋅共熱於鼓風爐，而通過氯氣以變硫化物爲氯化物，然後加鋅粉於熔物以沉下鉛、銀及金，而得熔態氯化鋅以供電解電池用火泥製陽極爲墨炭，每池須 3000 amps 電流，電壓爲 4 Volts，熱度爲 $500-600^\circ C$ 。若加少量之氯化鈉或氯化鉀，則可減少阻力與“金屬霧”之發生，電流效率爲 83 至 94%，能力效率爲 36%。

至純之鋅並無大用，若粗製鋅含有銀，可用電解精煉以得之，煉鉛時以鋅加入而分出其中之銀爲銀鋅合金，浮於上面，約含鋅 78.6%，銀 11.3%，雜以銅、鉛、鎳等，將此合金鑄成陽極而在硫酸

鋅溶液電解之所須電壓爲 1.25—1.45 Volts, 電流密度每 m^2 爲 80—90 amps, 可得甚純之鋅, 而銀則存留於渣滓中。

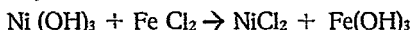
鎳 (Nickel)

Hoepfner 法以鎳礦煨之, 而後溶解於氯化鈣溶液之含有氯化銅者, 則礦中之主要成分, 生下列反應:—



然後以溶液電解之

Savelsburg and Wannschaff 法以 matte 之含 65% 鎳而雜以鐵, 惟無銅者, 與氯化鈣搗共之, 再通過氯氣, 則鎳與鐵被溶解而硫分出, 或氯化爲硫酸, 濾去 Fe_2O_3 , SiO_2 及 CaSO_4 , 而後以所得之氯化鐵與鎳之溶液, 熱至 60—70° C, 吹入空氣, 再酌量加入新搗碎之鋅礦, 而沉下鐵



濾後, 以溶液電解, 用鎳陰極, 墨炭陽極, 電流密度每 dm^2 爲 1—1.2 amps, 電壓爲 4—4.5 Volts, 在陰極所得之鎳 (或雜以鈷) 爲 99.9%。

Browne 之法, 乃用於 Canadian Copper Co, 將銅鎳鐵之硫化物煨之, 而氯化其中之硫, 以其一半鑄成陽極, 其他一半搗碎, 置於鹽水中, 而通過氯氣, 所得溶液爲鎳、銅及鐵之氯化物, 陰極之成分爲銅 54%, 鎳 43%, 鐵及硫 3%, 溶液則每 liter 有 44.3 gms 銅 (Cu_2Cl_2) 55.6 gm 鎳 (NiCl_2) 及 100 gm 鹽 (NaCl), 以此液置於水泥之池, 而電解之, 陰極爲純銅, 則銅分出而沉附於陰極, 而陽極中之鎳被溶解, 然後溶液中之鎳與銅比例如 80:1, 再加硫化鈉於溶液, 則 Cu 被沈出, 濾後, 通過氯氣, 以變鐵爲氯化鐵, 然後加苛性鈉, 以沉下 $\text{Fe}(\text{OH})_2$, 再濾過, 加熱, 使氯化鎳結晶, 若以之爲溶液而電解之

則得銀(99.85%純淨)。

International Nickel Co 用 Orford 法以硫化鈉加於硫化銅及硫化鐵成爲複鹽而浮於熔態硫化鎳之上將硫化鎳變爲氯化鎳而電解之可得 98.4% 純銀。

銀

Moebius 法(1884年)以粗銀爲陽極掛於硝酸銀溶液之有硝酸者陽極之銀被溶解爲硝酸銀而純銀沉附於陰極溶液中之硝酸約有 0.1—1%，銀則有 0.5%，銅至多可有 4%。電流密度則視其中所含銅分爲轉移初電解時液中之銅分甚少每 dm^2 可用 3 amps 俟銅之濃度增至 4% 因恐銅亦與銀同時沉下故每 dm^2 只可用 2 amp 電池爲陶器或松木製內面以煤膠塗之大小約 $12 \times 2 \times 2$ 尺陽極以棉袋包圍之使集收渣滓所得之銀爲結晶狀須有特別機關以接取之新式 Moebius 電池如圖 51。長十四尺三寸闊十六寸深七寸有上面鋪銀之橡皮帶用爲陰極 C 走動於陽極 G 之下橡皮帶轉至池之末邊時即有一環帶運器 D 括下銀晶於 S 而落入儲器 R 可熔之爲銀錠若加膠 .00001% 於溶液則所得之銀雖尚係晶狀而頗堅實金、鉑及鈦等乃存在於渣滓 PbO_2 及錫與鈹之鹼性鹽亦被沉下陽極約爲 $\frac{3}{8}$ 寸厚須電解 36—48 點鐘電流密度每方尺爲 7.5—20 amps (即每 dm^2 爲 .8—2 amps) 此法乃用於德國 Deutsche Gold-und Silber-Scheide Anstalt at Frankfurt-am-main, 美國 Pennsylvania Lead Company, at Pittsburg, 墨西哥 Pinos Altos, Mexico 及 Philadelphia Mint (美國國立造幣廠)

Balbach-Thum 法(美國專利權 58035 號)乃用於 The Raritan Copper Works 及 Balbach Work, Newark 電解液爲 4% 硝酸銀與 1—2% 硝酸之溶液池爲磁皿如圖 52, 內面以炭裡之而成

陰極陽極則以一架扶之，分爲陰陽兩部，所分出之銀附於池底，而陽極之渣滓則附於其架上。電流密度之在陽極者每 dm^2 爲 5.5 amps，其在陰極者爲 2—2.5 amps，電壓爲 3.5 Volts。

The Dietzel Process (1899年) 乃 gold-und Silber—Scheide Austalt at Pforzhe im 所用如圖53，以粗銀爲陽極，在陽極部爲硝酸所溶解，即轉運於另一器 (E) 中之有銅屑者，溶液中之銀爲銅所交換而沉下，然後將銅分增多之溶液，流入陰極部而電解，使銅沉附於旋轉之陰極 MM 爲旋轉圓筒，用爲陰極，溶液由 B 入池，俟沉出其中之銅後，再通過隔膜 K 而入於陽極部，有粗銀之陽極 CC 附着於玻璃或磁製非傳電體，銀與銅及其他賤金屬被溶解，而金及鉑則殘存於渣滓而不受侵蝕，溶液由 D 管而流入於 E，遇銅屑而沉下，其中之銀所成之硝酸銅溶液，乃由壓力器 F 而抽上於 A，再由 A 流入於電池，電解液含有 2—5% 銅與 0.05—0.4% 硝酸，電流密度每 dm^2 爲 1.5 amp (即每方尺爲 14 amps)，電壓爲 $2\frac{1}{2}$ —3 Volts。

Wohlwill 法 (1871年) 以硫酸銀之溶液而電解之。

金

E. Wohlwill 法 (美國專利權 625863 及 625864 號) 爲 Norddeutsche Affinerie, Hamburg 及 U. S. Philadelphia Mint 所用，以 2—10% 鹽酸之含有 2.5—6% 氯化金者而電解之，溫度爲 60—70° C，電流密度則因溶液之中銀分增加而減少，陽極中之金分若多，則電流密度亦大，陽極若有 10% 銀，則最高之電流密度每 dm^2 爲 7.5 amps，若有 5% 銀，則爲 6.5 amps。氯化銀發生而沉附於陽極之旁，故宜括去，若溶液中之鹽酸不足，則有氯氣發生，故中性和之氯化金乃不相宜，而鹽酸則能使氯氣不發生。

美國造幣廠 (Philadelphia Mint) 用一 5 馬力發電機，可出

6 Volts 之電流 100—600 amp 池爲磁皿 15 寸 × 11 寸 × 8 寸 七個小池繹絡而連每池有十二陽極及十三陰極，平行相連陽極爲 $6 \times 3 \times \frac{1}{2}$ 寸純金陰極則 $\frac{1}{100}$ 寸厚置於陽極之間，相隔 $1 \frac{1}{2}$ 寸。每星期可出 5000 oz 金，須用 1 H. P. 此造幣廠所用之金條爲香港金 (975 Au, 20 Au, .5 Pt .5 Ir) 及 Klondike 金 (776—834 Au, 161—219 Ag) 所得之純金爲 999.8 純。

粗金中之雜物爲銀、鉛、銻及鉑，銀變爲 AgCl 沉澱，鉛亦被沉爲 PbCl_2 稍稍溶解，若鉛過多則可加硫酸以沉出 PbSO_4 ，銻則變爲氧氯化銻 (Bismuth Oxichloride) 沉澱，鉑及鉍均被溶解，鉑之濃度可至與金相等而後電沉，而鉍之濃度則每 Liter 可有 5 gms. 至此濃度時，則加亞硫酸以沉下其餘之金，再加 $\text{NH}_4 \text{Cl}$ 以沉下 $(\text{NH}_4)_2 \text{Pt Cl}_4$ 。

若以交流電重加於直流電而電解 Wohlwill 之溶液，可用更大之電流密度，而使電解迅速。例如若以比直流較大 1.1 倍之交流與直流共用，則若陽極中有 10% 之銀，所用電流密度可由每 dm^2 7.5 Amps 而增加至 12.5 Amps。若以比直流較 1.6 倍之交流與直流共用，則雖陽極中有 20% 之銀，亦可用同樣之電流密度。交流發電機與直流發電機乃繹絡相連而用之，即冷溶液亦可用以電解。若專用直流，則非熱至 $50-60^\circ$ 度不可。

氰化法稱爲 Siemen and Halske 法，以氰化物之淡溶液而電解之，用鉛製陰極，鐵製陽極，或以過氧化鉛 (Peroxide of Lead) 爲陽極，而錫爲陰極。此法乃用於南非洲。

錫 (Tin)

Goldschmidt 之法，乃以舊錫 (鍍錫之鐵) 置於鐵籃，用爲陽極。電解液爲苛性鈉液 (10%)，溫度爲 70°C ，陰極之電流密度，每 dm^2 爲 1 amp，所得之錫爲 98%，雜以 2% 之鐵及鉛。

電解煉錫乃用於 American Smelting and Refining Co., Perth Amboy, N. J.

鐵 (Iron)

純鐵乃用於製造變電壓器 (Transformer Cores) 及試驗製造合金 (Alloys).

Fischer 法應用德國 Leipzig 之 Langbein and Pfanbauser 所用電解液為氯化亞鐵 (Ferrous Chloride) 與氯化鈣熱度為 90°C , 電流密度每 dm^2 為 10 amps. 所得之鐵為 99.95% 至 99.986%, 雜以 .008% S 與 .007% P.

鎘 (Cadmium)

以鎘之氟化物氟矽酸物 (Fluosilicate) 或氟硼酸物 (Fluoborate) 溶液電解之。

銻 (Antimony)

Siemens and Halske 法以硫銻酸鹼 (Alkali thioantimonate) 溶液電解之電池分為陰陽兩部，以鐵片為陰極，浸於硫銻酸鹼溶液中，陽極部則盛氯化鈉。

Borcher 法以硫化鈉溶液溶化硫銻礦 (Stibnite) 直至所得溶液之濃度為 12°Baume 然後以溶液盛於鐵池而電解之，鐵池即用為陰極，陽極為鉛，每池須 2—2.5 Volts 由氟矽酸煉鉛法所殘下之渣滓含有銻頗多，亦可用此法處理之。

A. G. Betts 以為可用氯化銻 (SbCl_3) 之酸性溶液而含有氯化亞鐵 (FeCl_2) 者，或氟化銻 (Antimony fluoride) 之有硫酸亞鐵 (Ferrous Sulfate) 者，電解時，亞鐵鹽在陽極氟化為正鐵鹽，可再用以溶化粗銻或銻礦。

鉍 (Bismuth)

Schwabe 以氟矽酸鉍 (Bismuth fluosilicate) 為電解溶液，若其

中有銻及鉛亦被沉下，惟因其所須之電壓不同，故易分別電沉。
鋁 (Aluminum)

美國之 C. M. Hall 及法國之 P. Heroult 在 1886 至 1889 年開始以氟化鋁 (Alumina) 溶解於熔化之冰晶石 (Cryolite) 而電解之，則得鋁沉出於陰極而氟氣分出於陽極 (美國專利權 400664 及 400766 號 1886 年); 400664, 400666 及 400667 號, 1888 年; 387876 號 1887 年。

以冰晶石 ($\text{Na}_3 \text{AlF}_6$) 熔之而溶解 15—20% $\text{Al}_2 \text{O}_3$ 於其中，用為電解液如圖 54，電池為炭裡之鐵箱，電解之熱度為 $900-1000^\circ \text{C}$ ，鐵箱即為陰極，陽極為炭桿，浸於電解液，電解後鋁分出而沉於底，因其熔點為 665°C ，故仍為液態而流出，氟氣之發出者，與陽極化合為一氟化炭，故陽極須常更新，電壓為 5.5 Volts，每池須 10000 amps，陰極之電流密度每方尺為 100 amps，其在陽極者則每方尺為 500 amps。

鋁乃製造於美洲 Aluminum Company of America 之在 Niagara Falls, Massena, N. Y. 及 Shawinegan Falls, Canada. 共用電力在八萬馬力以上，歐洲亦有六個工廠，如在 Switzerland 之 Nenhassen, 法國之 Froges, 及 St. Michel, 英國之 Foyers 等，共用電力十萬馬力以上，世界全年出產三四百噸。

原料礬土 (Bauxite) 須為純淨之 $\text{Al}_2 \text{O}_3$ ，精煉之法以不純之礦物溶解於苛性鈉，則得氫氟化鋁濾後而燒之為氟化鋁，冰晶石之熔點為 1000°C ，若加 5% 氟化鋁則變低為 915°C ，若加氟化鋁至 20% 之上則反變高為 1015°C ，固態之鋁 (比重 2.66) 比固態之冰晶石 (比重 2.92) 或冰晶石與氟化鋁之混合物 (比重 2.90) 為輕，但在液態時則鋁反變重 (比重 2.54) 而冰晶石 (比重 2.08) 或冰晶石與氟化鋁之混合物 (比重 2.35) 反變輕，故熔鋁

能沉於池底

陽極須能受甚高之電流，故必用最堅實之炭。

氯化鋁(Al_2O_3)之分解電壓(2.8 Volts)比冰晶石爲低(NaF 4.7 Volts, AlF_3 4.0 Volts,) 故冰晶石不致分解。若電流密度過高，則氟氣被分解而出。電流效率頗高，爲75—80%。能力效率爲27%。每噸鋁須 23000 K. W. H, 故 1 馬力可出 .28 噸鋁。

書考參：—

- (1) Gore—the Art of Electrolytic Separation of metals
- (2) Watt—Electroplating and Electrorefining of metals
- (3) Ulke—Die Electrolytische Raffination des Kupfers.
- (4) Betts—Lead Refining by Electrolysis
- (5) Hölbing—Fabrikation der Bleichmaterial
- (6) Günther—Die Darstellung des Zinks auf Elektrolytischem Wege.
- (7) Richards—Aluminum.
- (8) Kershaw—Electrometallurgy.

第九章 電解製造鹼類金屬

鈉 (Sodium) 與鉀 (Potassium)

Castner 電池 H. Y. Castner 始行大宗製造鈉於 1890. (美國專利權 452 030.) Niagara Falls 之 Electro-Chemical Company 及 Wallsend 之 Castner-Kellner Company 均用其法

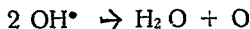
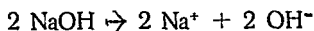
氯化鈉之熔點太高約在 800° 左右故難構得相當之電池而電解之若苛性鈉之熔點則在 300°C 左右(純淨者為 327°C)故以苛性鈉熱至其熔點 $315\text{--}320^{\circ}\text{C}$ 時而電解之則可得鈉

陽極 F 為鎳製圖 55, 陰極 H 為鐵製陰極之下端乃以苛性鈉固結於池之底面兩極之中有鐵絲圓筒 m, 用以帶領發生之鈉 D, 至於中藏氫氣之容受筒 C 全池為一鐵鍋置於磚架中有環形煤氣燈 g 以熱之鍋之直徑為 18 寸深二尺

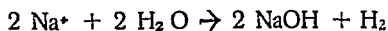
鎳製陽極比鐵製為佳因熔解苛性鈉中之氯化物不易侵蝕鎳極也溫度須留心節制若略高數度至 320°C 以上時則效率減少甚多尋常有少量之氫氣與氯氣混合而爆炸惟因電池不大故即間有爆炸亦無危險

每池可容 250 磅熔解之苛性鈉以 5 volts 電壓而通入 1200 Amperes 電流電流效率為 45% 至 50% 電流密度之在陰極者每方尺為 2000 Amps

電池中之反應如下：—



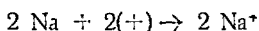
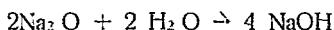
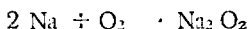
水與鈉化合而分出氫氣故除鈉外并有少量之氫氣與氯氣發生



若溫度不過高則鈉不致滲過陽極而與水化合至 330° 則

鈉溶解於苛性鈉之度數加增鉀溶解於苛性鉀之度數較少甚多。如在 480° 時 NaOH 能溶解 25% Na 而 KOH 只能溶解 7-9%。K 在 320 與 340° C 之間鈉之生產為 27% 而鉀之生產為 55%。

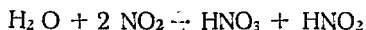
溫度過高時更發生下列反應以致效率減少：—



電流效率為 45%。能力效率為 22%。NaOH 之分解電壓為 2.2 volts 每法噸之鈉須 11700 K. W. H 故每 H. P. 可產 .56 噸。

Darling 電池 此法乃用於美國 Philadelphia 之 Harrison Bros & Co. 英國專利權 23755 號 (1899年) 法以硝酸鈉塔之而電解，并得硝酸為副產物。

池分為兩部以硝酸鈉溶於陽極部而以苛性鈉溶於陰極部 (NO₃) 之在陽極分解為 NO₂ 及 O，而生硝酸



如圖 56, (17) 為內部陰極池以有孔之鐵片製之置於一有孔鐵池 (13) 之中兩池之間則實以水泥與氯化鎂 (19) 用為隔膜全部則置於一鐵桶 (7) 用為陽極而中容溶解之硝酸鈉陰極池中有鐵筒 (22) 為陰極。

每池須 400 amps, 15 volts. 若用十二池時每日可分解 800 磅硝酸鈉以 5% 之電流用調電器 (31) 導入鐵筒 (17) 可以延長

電池之命運

Becker 電池 英國專利權 11678號 (1899年) 以苛性鈉與碳酸鈉混合熔之而電解於 550°C 池之構造與 Castner 相似

Rathenau-Suter 電池 或稱爲接觸電池 德國專利權 96672 號 (1896年) 乃用於 Bitterfield 之 Griesheim Elektron Co.

以一鉄陽極置於有苛性鈉熔液之淺池而外以一環狀陰極周圍之陰極只與電解液之上面相接觸電解密度每 dm^2 爲 1000 amps.

Borcher 電池 (1907年)

此池乃用電解 熔化之食鹽如圖 57, 池爲U形兩肢以冷却器 w w 連接之小肢 C 爲鉄製用爲陰極分解而出之鈉浮於熔鹽之上而溢出於 E 大肢爲磁製有炭陽極 A 氯氣發生於此而由 P 管流出固體食鹽由 D 而投入於陽極部

Ashcroft 電池 (1906年) 爲 United Alkali Company, Liverpool 所用

亦以 NaCl 電解之(熱度 780°C) 如圖 58, A 爲分解池鉄製以鎂磚裡之陽極部 A 之底有一層熔鉛用爲陰極分解而出之鈉與鉛成爲合金由 C 管通於第二池 B 水化爲苛性鈉在此水化池 B 鈉鉛合金則變而爲陽極而池底通過之鎳桿用爲陰極故鈉鉛合金在 A 爲陰極而在 B 則爲陽極 A 中之陽極與 B 中之陰極乃電流入池與出池之處而鈉鉛合金之所以成爲電極者則由於感應作用

在 A 熔鹽之熱度爲 770°C 而在 B 苛性鈉之熱度則爲 330°C

B 中不宜有空氣分解之鈉浮上而由 T 溢出在陰極並無氫氣發生故電流效率比有氫氣發生之電池加倍而且無爆炸之虞

陽極之電流密度每方尺爲 2000 amps

Carrier 電池 (1910 年) 之要旨與 Aschcroft 電池相似，惟構造不同如圖 58a，池爲鑄鐵製，分爲陽極部 A 及陰極部 C。池底置熔焊之鉛用以爲搬運 Na 由陽極部至陰極部之需。熔鉛爲攪拌機關所使流通於 P 道。陽極部盛熔焊之氯化鈉，陽極爲黑炭，有磁筒以保護之。通電後則 NaCl 被分解爲 Na 與 Cl，後者由 F 孔而出，前者則與鉛成爲合金，乃因攪拌機關之力而流於陰極部 L。電流則離鉛而至鐵製陰極 B，使 Na 溶解於熔液而復沉下於陰極，此時尚是熔態，可由 S 孔溢出。鈉鉛合金既分出其鈉後純鉛更由 P 道而回至陽極部。故鉛之對於池之陽極有如陰極，其對池之陰極 B 則有如陽極。陽極部之鑲埋 E 及蓋 D，均用火磚。池下有煤氣燈燃之，以助電液之熔焊。

陽極部所用之電液初爲三分子氯化鈉，三分子氯化鉀與二分子氯化鈣之混合物，因其比純淨之氯化鈉爲易熔，亦可分出純淨之鈉。俟電液已熔焊而電解進行後，則只添入氯化鈉。

Virginia 電解公司之電池 如圖 58 b 爲圓形，有環形墨炭陽極 A A，空心鐵製陰極 C。電解熔焊 NaCl 所分出之鈉浮上採集於以流水冷卻之 B B，而溢出於陰極之中心存儲於 E。

鈉之主要用途，乃爲製造氰化鈉 (Sodium Cyanide) 及過氧化鈉 (Sodium Peroxide)。其餘則用爲單體鈉，以供各種製造及實驗。鈉與鉀多可代用，鉀之電解法與鈉同。

鈣 (Calcium)

鈣乃以氯化鈣熔液而電解製造純淨之氯化鈣，熔於 780° C 而鈣則熔於 800° C。鈣之細粉在 800° C 空氣中即燃，故熔解之鈉最易蒸發而爲“金屬霧”，而電解之熱度界限甚小，尋常在 780

至 800°C 之間若加少量之氟化鈣於氯化鈣則可減少其熔點至 660°C 氯化鈣分解之電壓只有 3.24 volts, 但實際所用者甚高大約為 30 volts 電流密度每 dm^2 為 50—250 amps. Seward Kugelgen 電池 英國專利權 20655 (1903), 美國專利權 864928 (1907) 及 880760 (1908) 乃用於美國 Virginia 之 Virginia Electrolytic Company at Holcomb Rock

此池為接觸電極之法如圖 59, 圓鐵桶 A 之底有尖筒鉄製陰極 B 穿過之以不傳電物 a 實其間使與池不致電觸陽極 C 為炭鑲於池裡亦用不傳電物 a 與池相隔 E 為“採集環”有冷水流通冷卻之用以隔別浮於上面之鈣使不與氯氣相接觸鈣附着於環上層因空氣之冷卻而凝結, 下層則軟而熔凝結成固體之一部分 h, 則以鉤 F 漸漸為重權 g 所提上。

熱度為 $780-800^{\circ}\text{C}$ 電流密度每 Cm^2 為 100 Amps 電壓為 18—31 Volts 電流效率為 80% 能力效率為 10% 製造 1 Kg 鈣須用 42 K. W. H.

若電流密度太低或熱度太低則所得之鈣為海絨狀而不固實若熱度過高則所得之鈣反被溶解。

鋇 (Barium) 及 鏷 (Strontium) 亦可以熔煉之氯化物電解之而分出所用電池與鈣同。

鎂 (Magnesium)

德國 Aluminum and Magnesium Gesellschaft, Hemelingen (1901年) 以 Carnallite 礦物(內含 KCl 與 MgCl_2) 熔化而電解之或另加氯化鈉或氟化鈣以使其熔點變低鎂之熔點為 633°C , 氯化鎂之熔點則為 708°C , 電解 Carnallite 之熱度為 650°C 但常用者多為 $700-750^{\circ}\text{C}$ 在熔液中氯化鎂之分解電壓比鎂鹽為高在 700°C 時氯化鈉之分解電壓為 3.2 Volts, 故電解

MgCl₂ 之電壓當在 3.2 之下，但實際時當用 5—8 Volts，平均爲 6 Volts，電流密度每 Dm² 爲 27—30 Amps，電流效率爲 75%，而能力效率爲 40%。製造 1 Kg 鎂須 17.7 K. W. H. 所用之電池與製鈣之電池相似。

或以 MgCl₂ 與 CaCl₂ 及 CaF₂ 熔液電解，或以 MgO 在 MgF₂ 熔液電解（美國專利權 900961 及 800489 1908 年）

Tucker 試驗電池 (1910 年) 以 203 分晶體氯化鎂 MgCl₂ · 6 H₂O，74 分氯化鉀 KCl 與 50 分氯化銨 NH₄ Cl 之混合物爲電液，如圖 59a，池爲墨炭坩堝，其周圍爲氯化鎂 M，用以保熱。坩堝置於墨炭 B，有銅桿連接之以爲陰極，陽極則爲墨炭桿 A。電解後氯氣分出而逃去，鎂則沉附於坩堝之周旁及底。在 450° C 時鎂成海絨狀可以採集之。

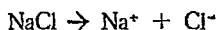
Muthmann 試驗電池 (1910 年) 如圖 59 b，爲一銅管 B D E，有水套以冷卻之。C 爲陰極，炭製，C 極與 D E 之間以石棉質之成不傳電之接合。陽極 A 乃懸掛於上，用熔焊之鹽爲電液，時有一層鹽凝固於坩堝之周圍，中間之鹽則常在熔焊而生電解。
鋰 (Lithium)

鋰可以 KCl 與 LiCl 之熔液電解而得，或加 10—15% LiCl 於 Li Br 之熔液而電解之，又或以 Li Cl 溶解於有機溶劑如 Pyridine 者而電解之。陽極爲炭，陰極爲鐵，用 10 Volts 及 100 Amps 時可得 80% 出產。

第十章 電解製造苛性鹼及氯氣

製鹼工業以電解法爲最發達。凡苛性鹼 (Caustic Alkalies) 俗名燒鹼、漂白劑、氯酸物 (Chlorates) 次亞氯酸物 (Hypochlorites) 過氯酸物 (Perchlorates) 氯氣、戰爭毒氣及其他氯氣化合物多由電解而得。碳酸鈉之應用甚廣，亦可由電解製造。惟今尙不能與氨鹼法 (Ammonia-soda Process) 爭衡耳。鹽酸爲三種最重要酸族之一，亦有由電解之氯氣與氫氣直接合成者。故今日之製鹼工業除氨鹼法尙占勢力外，其餘均屬電化化學工業。

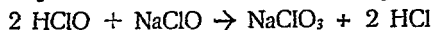
製鹼工業之起點爲食鹽。若以 10% 之食鹽溶液而用鉑或炭電極電解之，則氯氣發生於陽極，而苛性鈉生成於陰極之旁。因分解於陰極之鈉，即被分化而爲苛性鈉。故由陰極發生之氯尙有氫氣。



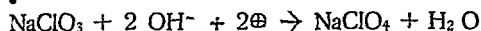
若不使分解於陰極之鈉水化，則可得金屬鈉 (Metallic Sodium)。若陰極部與陽極部並無隔膜分離之，則陽極之氯氣滲至陰極，與苛性鈉化合而爲次亞氯酸鈉 (Sodium hypochlorites)。



若電解液較濃，約有 25% 氯化鈉，又電解時熱至 50° C，更加鹽酸少許，則得氯酸鈉 (Sodium Chlorate)。

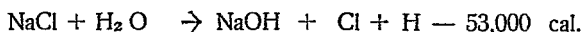
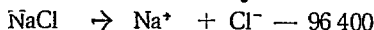


若電流密度加高而溫度放低，則得過氯酸鈉 (Sodium Perchlorate)。



苛性鹼及氯氣 電解氯化鈉所需之電力，可得計算之。鈉與氯化合，每一鈉原子與氯原子發生 96,400 cal 熱，即分解一個氯化

鈉分子須用之熱也所分解之鈉與水化合時每一鈉原子與一個水分子化合發生 43,400 cal 之熱若以方程式表之：—



故由氯化鈉製出苛性鈉與氯及氫每一分子或原子須用 53,000 cal 之熱若以此熱變為電則為 $\frac{53,000}{0.23} = 220,800$ volt-coulombs (每 volt-coulomb 等於 0.24 cal.) 每 96,540 coulombs 之電可以分出一相當量之 NaOH (40 gm), H (1 gm) 及 Cl (35.5 gm) 故欲分解一相當量之 NaCl (56.5 gm) 須用 $\frac{270,800}{96,540} = 2.3$ volts 之電壓但實際時所須之電力必較大 (2.71 volts)

電解氯化鹼類之電池可大別為四類一為膜膈法 (Diaphragm Process) 一為水銀法 (Mercury Process) 一為鐘池法 (Bell Process) 一為熔電液法 (Fused Electrolyte Process)

(A) 膜膜電池 (Diaphragm Cells)

(一) Griesheim Elektron 電池 為 Chemische Fabrik Griesheim—Elektron 工廠所發明 (1890) 在歐洲大陸用之頗多如六工廠之在 Bitterfeld Basel 等處者及 Badische Anilin-und Soda-fabrik 染料及製鹼工廠均用之其構造簡單而且價廉如圖 60,61 及 62, 池為一長方鐵箱外有汽套 (m) 可通水蒸氣以調制其溫度池內置六個長方匣 (d, d) 為水泥所製匣牆厚約 1 cm 即為膈膜分大池為六小池小池中置陽電極 (k, k) 外鉄池即為陰極而每兩小池之間復有陰極鉄片 (b, b) O 為水蒸汽管 z 為鹽水管 L 為氯氣出管 m 為苛性鹼水出管俟電池中三分之一之氯化鈉變為苛性液後即須加入鹽水于內池鹽水為飽和溶液電解

之溫度爲 80—90° C。設若電解液中之苛性鈉成分在 33% 以上，則液中水被分解發生氯氣而電流虛用矣。

電流密度爲每方尺 10-20 amp (即每方 m 100-200 amps) 電壓爲 4 volts。每馬力每日夜可出 5.85 kg Cl₂ (可製 16 kg 漂白粉) 6.6 kg NaOH, 及 0.17 gm 即 2 立方 m. H₂

陽極爲氯化磁鐵 (Magnetite, Fe₃O₄) 所製比墨炭 (Graphite) 便宜四倍而且經久。蓋炭製陽極常被氯化爲二氯化炭而使氯氣不淨或爲苛性鈉吸收而爲碳酸鈉。

水泥隔膜，乃以水泥與含鹽酸之鹽水混合爲糊漿而製。乾後浸於水中則氯化鈉被溶解而泥匣則變疏稀而多微隙，電質可以通過。

(二) Hargreaves-Bird 電池 爲英國 Electrolytic Alkali Co Middlewich, Cheshire 所發明 (1900年) 用以製造碳酸鈉。法國之 St. Gobain Co., 及美國之 West Virginia Pulp, Co 均用之。如圖 63, 池殼爲鐵製，內鑲以水泥或不用鐵而用沙石片。每池大約十尺長，五尺深，二尺闊。縱分爲三部，以石棉片爲隔膜。D, D, 中部置六個炭製陽極 A, A, 是爲陽極部。陰極則爲兩片銅絲網 C, C, 附着於隔膜之外面。銅絲網頗爲堅固，而石棉則頗鬆，故其實乃石棉固住於銅絲也。銅絲陰極與池牆之間，則爲陰極部 S, S, 爲通水蒸氣及二氯化炭之管。陽極爲墨炭 (Acheson製)。

以飽和鹽液盛於陽極部。電解時鹽液通過隔膜，遇陰極銅網則變爲苛性鈉，復爲凝結之水汽及二氯化炭化合而爲重碳酸鈉，或苛酸鈉與氯化鈉混合，由 O O 管流出。

普通用十二個電池，繹絡連之，共須二千 amperes。電流密度每方尺爲 20 amperes。電壓爲 4-4.5 volts。大約 66% 氯化鈉可變爲碳酸鈉，故大約 240 磅鹽可於一晝夜變爲 .580 磅結。

晶苛性鈉或 220 磅炭酸鈉及 360 磅漂白粉

(三) Townsend 電池 用於美國 Niagara Falls 1905 年始造之電解廠只能用 1000 馬力最近則加至 5000-6000 馬力矣每日出產苛性鈉五噸漂白粉十一噸

此池之構造頗似 Hargreaves-Bird 電池其不同之處則因其用煤油於陰極部使苛性鈉成後即行離席陽極之氯氣或時滲透於陰極亦無變苛性鈉為次亞氯酸鈉及氯酸等致不純淨如圖 64 池之底部 (B) 為水泥製外牆為鐵內池為石棉與氯化鐵及氫氯化鐵之混合物所製用為疎鬆膈膜 (A A) 周圍膈膜之外面為鐵絲網即陰極也內池之中有空心炭筒 D, D, 即陽極也鹽水由陽極中之管 E E 而入經過陽極之底面然後通過膈膜遇陰極而為苛性鈉 K, K. 乃盛煤油浮於上面用以分別陰陽極兩部之液離液重則沈下而由 M M 管流出陰極部有螺管可以通水蒸汽或冷水用以調制油之溫度氯氣由陽極部發出而氫氣則由陰極部發出

每池大約八尺長三尺高十二寸寬電流密度每方尺應有 100 150 amps 電壓約每 4 volts 每鐘須有 15-20 liters 鹽水加入所得之苛性鈉每 liter 含有 150 gm NaOH 及 200 gm NaCl 若將電流密度增加可得每 liter 含 200 gm 之苛性鈉液若使電解液流通膈膜之速度減少則可得每 liter 含 250 gm NaOH 之離液電流效率為 96-67% 能力效率為 45%

苛性鈉如含有氯酸物則電極易壞且以後結晶時亦有損於真空蒸發器此池所製者均無此弊煤油之被失去者亦少所製之苛性鈉只雜有 Na_2CO_3 約 2% 及 NaCl 少量耳

Outhenin-Chalautre 電池 乃用於法國、意國、瑞士及西班牙池為一鐵箱以水泥牆分為兩部外部盛陰極液而內部為陽極部盛鹽

水有墨炭陽極隔膜乃以未上釉之細磁管鑲於水泥牆之中而成。每細磁管之中有鐵桿用爲陰極。陰極稍斜，俾氫氣易於逃上。大號之池，共有 108 個陰極，排爲六行，而陽極則有十九個。電壓約 4 volts，用電約 1400 amps，每 24 K. W. H 可產 6.7 kg 苛性鈉。

Le Seur 電池 乃用於美國 Rumford Falls, Maine 之造紙廠。池亦鑄製(圖 65)以石棉隔膜 A 分爲兩部。隔膜之外面鑲以鐵絲網用爲陰極。D 卽陰極部也。陽極部 C 有墨炭陽極 B，有鹽水關防以蓋塞之。陽極部之液平面，比陰極部略高，庶陽極液必定可以漸漸流入陰極部，而無逆流之虞。產出之苛性液則由 F 溢流而出。上并備有鹽水入口管與氫氣出口管。

Mc Donald 電池 用於美國 Pennsylvania 之 Clarion 紙廠及 Colorado 之 United States Reduction and Refining Company。前者每日製出十六噸漂白粉，及六噸半苛性鈉。後者則製氫氣以爲煉金之需，共用七十五池，每日夜可出一千五百磅氫氣。如圖 66，池爲鑄鐵一尺闊一尺高五尺二寸長，有鐵板 D 分之爲內外二部。鐵板之孔約直徑 $\frac{1}{32}$ 寸，每方寸約有五孔，卽用爲陰極板之內面，鑲以石棉紙與石棉布各一層，紙與布則以矽酸鈉糊上，是爲隔膜。陽極部以五寸深六寸闊五尺長之鉛鐵蓋之，蓋之內面以石棉漆塗之。陽極 C 爲四寸方十寸長之墨炭，以銅線連接電流。氫氣由陽極部發出於 E，通過鉛管至盛氫氯化鈣之吸收塔。鹽水則由 K, L, R 管插入於陽極部。所製出之苛性液約含 7—18% 苛性鈉，由 N 入 M 而卸出於 H。P 乃用節制鹽水入口與驗液出口之速度。當用新隔膜時，陽極部之液平面比陰極部之液平面略高。若隔膜過舊，則微隙多，波堵塞，以致大易流通。不約每八月須換隔膜一次。

Billiter-Siemens 電池 多用於歐洲大陸及美洲 Niagara Falls (1907 年英國專利權 7757 號) 如圖 67。池之陽極部爲鐘形 (11) 下面以隔膜 (1,2) 封之。隔膜之下有鈦或鎳網 (3) 扶持之。即用爲陰極。鐘內有炭陽極 (8) 外池 (10) 則爲鈦。此池之特色。卽爲橫置隔膜鐵絲網之上鑲以石棉布 (1) 而布上則舖以氯化鎳或硫酸銻與玻璃絨及鹽液之混合漿。NaCl 溶液由 (12) 而入。NaOH 溶液則由 13 而出。此爲甚有效率之電池。當用 4—5 volts 電壓。可得 12% 苛性鈉液。每方 meter 之陰極網須有 600 amperes 電流。電流效率可至 90—95%。溫度爲 60° C。陽極現多改用磁性氯化鐵。而不用炭。此池之專利權。或說已爲 Siemens-Halske 所購買。

Billiter-Leykam 電池 爲 Billiter-Siemens 電池之改良者。以陰極鑲於石棉隔膜之中。而置於陽極之下。電流效率爲 92%。

Finlay 電池 爲 Archibald 及 Finlay 所計劃 (英國專利權 1716, 1906 年) 爲一種雙層隔膜之電池。電解液逆流通過電池。其構造似濾壓機 (Filterpress) 故電解液之在兩極中間者。只一薄層。隔膜上各處水壓力之差異均不大。變故鹽液之流通速率頗爲均勻。如圖 68 及 69。陽極與陰極以兩層隔膜 d, d 分離之。并有距離架。架之中部卽爲電液之池。將陽極、陰極、隔膜及距離架絡繹排列以螺旋及手輪壓擠之。卽以數小電池相合爲一大電池。池中有上下兩道橫貫陽極、陰極、隔膜及距離架。乃電解液流通之道也。鹽水由 B 而入。所產之鹼液則由 C 而流出。有同樣之管 C 以流出陽極液。H 爲氫氣出口。有同樣之氧氣出口 E。陽極部之液與陰極部之液絕不相混。故無氯化氫之化合物發生。陽極爲黑炭。而陰極則爲鐵板。

電壓爲 3 volts。電流密度爲 4 amp / dm²。所得之鹼液約

8—12% NaOH 陰極之電流效率爲 98—99%。Belfast 之電解工廠有 1000 amp 之電池。

Nelson Cell

此池與 McDonald 池之構造大略相似爲美國 The Warner Chemical Company 所製造圖 70，池爲鋼製陰極爲有細孔之鋼片陽極則爲十四個墨炭桿隔膜以石棉與布紙爲之甚爲堅固耐久。美國 Edgewood 兵工廠有 3552 個 Nelson 電池，用爲製造氯氣以供戰爭毒氣之用。Warner-Keipstein Chemical Company 則有 560 Nelson Cells。綜計美國、歐洲、日本、印度等處，共用 8000 餘座此種電池。所用電壓爲 3.7 volts 能力效率爲 60%。電流效力爲 90%。每磅苛性鈉須用 1.2 K. W. H。

(B) 水銀電池 (Quicksilver Cells)

水銀電池之陰極，卽爲水銀。水銀能溶解所分解之鈉而成液態合金，謂之汞混物 (Amalgam)。若將汞混物置於水，則鈉化爲苛性鈉，而水銀可以復原。

陽極爲炭或鉛。電解溫度爲 50° C。汞混物中之鈉不能過 .02%。電流密度之在陰極者爲 5—25 amp / dm²。但在陽極者宜較高。庶無氯氣發生，而氯氣更爲純淨。若溫度過高，則氯被水化而爲次亞氯酸物，且發生二氧化碳。

水銀電池之良處，爲能得較濃之苛性鹼液，大約在 24% 以上。以是省蒸發之耗費，且所得之鹼，甚爲純淨，約含 NaOH 99%，雜以 1% 之氯化物及碳酸物。電流效率則在 95% 以上。其不便處，則因所需之水銀甚多，而價值又貴。6000 馬力之工廠，須用 70 磅水銀。

Castner-Kellner 電池 爲最早之水銀電池，乃 H. Y. Castner 所製 (英國專利權 16046 號，1892 年) 其後與 Kellner 共改良。

而設 Castner-Kellner 工廠於 Weston Point, Runcorn 如圖 71, 電池爲長方形分爲 A, B, C 三部,其底置水銀,使三部相通向外兩部爲陽極部,有墨炭陽極 A, A 中藏鹽水,內部爲陰極部,有鐵叉陰極 E 所生之氯氣由 F F 流出,則順電流與水銀混合而至陰極,全池可以 H 輪搖動之,使外部之汞鈉混物流入內部,爲水所分解而爲苛性鈉,再使內部之水銀流出,外部池約六尺長,四尺寬,須二百磅水銀,電流 560 amps, 電壓 4 volts, 每點鐘可得 $\frac{3}{4}$ gallon 之 20% 苛性鈉液,電流率效爲 91%, 能力效率爲 52.3%。水銀宜間以硝酸洗之,其損失甚少,約在 2% 以內。

Kellner 氣壓電池 其構造之不同處,則以被壓空氣使水銀流動。

Jaice 電池 爲氣壓電池之重要者,亦以隔膜分爲三部,中部爲陽極部,兩邊爲陰極部,陽極部有六水泥蓋,內鑲鉑網,用爲陽極,陰極則爲鐵叉,與水銀相接觸,陰極部有數鉄錐體倒置於水銀上,上接壓氣筒,使水銀反覆由陰極部至陽極部,以之流動,故可用頗高之電流密度(在水銀上約 15—20 amps / dm²)。

Solvay-Kellner 電池 德國專利權, 104900, 1898 年,如圖 72, 陽極 A, A 浸於鹽水中,鹽水由 S 而入,由 S' 而出,鹽水之下部爲水銀,水銀則由 B 流入,與鈉混和,而由 D 流出,另置一桶,使水化而爲苛性鈉液及氫氣,此池之大者,須 10,000 至 15,000 amperes, 乃用於比國之 Jemeppe 及英國 Cheshire 之 Weston Point。

Rhodins 電池 曾用於坎拿大之 Sault Ste Marie, 現雖停用,惟構造又是一式,可略述之,如圖 73, 池爲圓形, A A 中置鐘形器 B B, 有炭陽極 D D, 以鹽水盛之,鐘外則水盛,水其底有銀用。

爲陰極全鐘可以慢慢旋轉所成之汞鈉混物，因旋轉而生離心力，使其外向流動爲所水化而得苛性鈉液，俟水銀失去鈉後，因其比汞鈉爲重，即沉下於底，而回至中間，再與鈉混和焉。

Whiting 電池 乃用於美國 Oxford Paper Works, Rumford, Me 及 Niagara 之 Castner Alkali Co. 池爲三合土所製，頗淺，分爲兩部，一爲電解部，其他爲水化部，電解部之底面，則置水銀，而滿盛鹽水，水化部則盛水或苛性鈉液，所成之汞鈉混物，下流至水化部，俟其脫去鈉後，則由抽筒回至電解部，故水銀之循環，有自動機關以節制之。此池之電流效率爲 90—95%。

The Edser-Wilderman 電池 英國專利權 18958, (1898 年) · 22902, (1900 年) 及 9803, (1902 年) 如圖 74, 此池乃用於 Zellstoff-fabrik, Waldhof 及 Mannheim 之工廠，池爲鐵製，以硬橡皮裡之，可耐氯氣及苛性鈉，以連續相疊之 V 形圓道，別爲陽極及陰極兩部，V 道中有水銀，用爲陰極，內部即陽極部，盛以鹽水，有墨炭陽極 A, A. 及攪拌機關 B, B 爲硬橡皮所製，有齒浸於 V 道，使其中之水銀常時轉動，而汞鈉混物，因以流向外部（即陰極部）有小片炭 C 通電與水銀接觸，汞鈉混物，爲水所分解而爲苛性鈉。

所得之苛性鈉液爲 20%，因水銀流動之速率頗大，故電流密度亦可大至 60 amp / dm²。若在 Castner-Solvay 電池之電流密度過高，則汞鈉混物，有變爲固體之虞，而此池則無是弊，電流效率爲 90—91%。

(C) 鐘形電池 (Bell Process)

此種電池，不用隔膜，專賴苛性液與鹽水比重之不同而分別之，陽極乃在破裂或鐵製鐘之中，而陰極則在鐘之外面，在鐘之內口，爲下層苛性液與上層鹽水之界限，若不動之，則 OH⁻ 游子欲向

上至陽極但鹽水乃連續加入所分解之鈉遇 OH 即又變為苛性液故此層之苛性液有如靜止不向上亦不向下稱為中和層。

Aussig-Zell 電池 (德國專利權 141 IS7 號, 1930 年) 如圖 75 76 及 77, 大池 W 中有二十五個鐘形小池 G 外面以鐵片鑲之用為陰極每小池內有炭陽極 A, A。鹽水由陽極中 C 孔流入於橫行而有多數小孔之管 d d, 分布於陽極部氯化鈉即被分解所得之苛性鈉 (m) 較重因以沉下 F 為氯氣出口, B 為氫氣出口而 i 則為苛性鈉出口。

電壓為 4-5 volts 電流效率為 85-90%。所得之苛性鈉液比原電池所製者較濃。

Dilifer-Leykam 電池 英國專利權 11633 (1910 年) 如圖 78, 每池有一水泥製之鐘 A, 陽極在鐘內而陰極 C 則在鐘之下 D 為鹽水入口, B 為氯氣出口苛性液沉下而由 H 流出比尋常之鐘形電池為良且池亦較大電流密度為 5-7 amp/dm² 電壓為 3.1-3.2 volts 每 K. W. H. 可產 .45 kg. NaOH 及 0.4 kg. Cl₂。

(D) 溶液電池 (fused electrolytic cells)

Acker 電池 英國專利權 6636 及 6637 號 1898 年, 德國專利權 117358 118049, 118391, 及 119361 號。如圖 79, 池為鐵鑄以富有耐火性之鎂磚裡之陰極為熔解之鉛採集鉅而為合金陽極則為墨炭 A, A. 浸於 12-15 cm 深之熔鹽 (fused salt) 陽極與陰極之距離只有 2 1/2 cm. 以強電流約 8000 amperes 用 7 volts 電壓通過之電流密度為 2.9 amp/cm² 熔鉛能吸收 4% 鈉被由管通入之高壓水蒸汽分解而為苛性鈉電解之溫度為 850° C 陽極之電流密度為 300 amp/dm² 電流效率為 93-94%。每池每日可出 580 磅固態苛性鈉內含 98% NaOH, 1% Na₂CO₃ 雜以少量之 MgO 及 CaO。若熔之則鎂鈣之氯化物沉下

於鍋底每噸苛性鈉須用 5000 K. W. H. 故 1 K. W. Y 可製 1.4 噸。1900-1907 年在 Niagara Falls 大宗製造，頗著成效，惟因失火被焚，故行停止。

Vautin 電池 英國專利權 13568 號，1893 年，9878 號，1894 年。

此池用熔錫爲陰極，炭爲陽極，另加他種氯化物於熔鹽，使其熔度變低。

今將數種通用之電池而比較其效率及所得鹼液之濃度：—

電池之名

電流效率

電壓

能力效率

鹼液之濃度

每製一Kilo NaOH所須K₂W₂H

(每一N等於10 gm. NaOH/liter)

| | | | | | |
|-------------------|------|---------|-------|------------------------------------|---------|
| Griesheim | 75% | 3.6-4.0 | 48% | 1.2 N | 3.0-3.8 |
| Hargreaves Bird | 80% | 3.7 | 54% | 3N Na ₂ CO ₃ | |
| Townsend | 94% | 4.8 | 45% | 4 N | 3.4 |
| Biller-Siemens | 92% | 3.1 | 68% | 3 N | 2.3 |
| Lullier-Leykann | 95% | 3.7 | 59% | 3.4 N | 2.6 |
| Finlay | 98% | 3.0 | 75% | 2 N | 2.0 |
| Castrer Kellner | 91% | 4.2 | 52.3% | 5 N | 3.1 |
| Aussig bell | 87½% | | 40.9% | | |
| Ourthen-Chalandre | 66% | 3.7 | 41% | 2 N | 3.7 |
| Whiting | 92% | 4.0 | 53% | 5 N | 2.9 |
| Wilderman | 97% | 5.0 | 45% | 5.6 N | 3.4 |

苛性液之蒸濃

電解所得之溶液可用真空蒸發器 (Vacuum Pan) A 蒸濃之，如圖 80。NaCl 或 KCl 不大溶解於 NaOH 或 KOH 之濃溶液，故蒸發之後則 NaCl 或 KCl 結晶而沉下，採集於 B 可以在 C 濾過苛性液流入於 D，乃由 E 管抽入於 A 而再蒸發至濃度合宜而止。

電解氯化鉀而得 KOH, Cl₂ 及 H₂，與電解氯化鈉相同，若以 KOH 溶液蒸發至 50° Be' 則溶液含有 49% KOH 與 0.6% KCl，濾後再蒸發而在 60° C 結晶，則可得無氣之 KOH·H₂O 固體，若在 32° C 以下結晶則得 KOH·2H₂O。

液態氯氣 (liquid chlorine) 德國專利權 50,329, 號 1888 年，美國專利權 491699 號，英國專利權 13070 號 1888 年及 7058 號，1890 年。

由電解氯化物所得之氯氣，多為製造漂白粉之用，若欲以之直接出賣，則須壓成液體，而用鋼筒承之，尋常每筒約有氯氣 80—120 磅。

法以電池所發出之氯氣經過磁管而冷卻之，使其中之水蒸氣，間有氯化氫，盡行凝結而分離，再通此氯於濃硫酸，使其乾燥。(圖 81) 以蓄氣器 (A) 藏之，器中之液，即為硫酸氯氣，由 A 經過 bcd 管而入氣壓機 D，m 為活塞，有輪以轉動之，使其上下行，R S 筒中，亦盛以濃硫酸，惟在 P 之硫酸上面，則有一層石油，S 與 T 筒之中，有活瓣 N，其旁并有小孔 l，孔之開閉大小，可以螺旋 P 節制之，S 之外，有水槽 H 包圍之，使溫度在 50—80° 不變，X 為堅固之玻璃管，用顯 T 筒液體之平面，g 管乃連續 T 於凝冷器 K，而 K 之下部，則連於甚堅固之鋼筒 O。

當活塞 m 為輪轉而上行時，R 內之壓力减小，故氯氣被吸，經

過 bcd 管及活塞 f 而入於 E 及至輪轉回復而 M 下行時，則 E 內之氯氣被壓經過活塞 N 而入於 T 因欲使 E 內所有之氯氣盡行排入於 T 故須有硫酸共同至 T 而使氯氣之容積壓少十六分之一。設有一二氯氣之泡仍在於 E 則壓器之效率為之減少。小孔 l 可以放大而使此泡上昇至 T 被壓之氯氣乃由 g 而流入於冷却器凝結成液儲蓄於 O 筒，然後裝置較小之鋼製圓筒 V。當 T 內之氯氣入於 K 後輪轉又復使活塞 m 上行而吸入氯氣於 E。如是循環吸入而壓出，可以製造多量液態氯氣。裝置液態氯氣之鋼製圓筒可容 50 kg，能受廿二倍空氣之壓力。一 kg 液態氯氣占容積 0.8 liter，故筒之容積須在 40 liters 之上。每一 kg 之氯氣在尋常溫度時占容積約三百 liters。液態氯氣在 -15°C 之比重約為 1.5，沸點為 -34°C 。在 15° 時之蒸氣壓力為 5.8 倍空氣之壓力，故氯氣之變為液態，只須有八倍空氣之壓力而以水冷却之，或以液態二氧化碳直接冷至 -50°C 。

P. Schülze 公司有特造之雙動氣壓機 (Double-action Compressor) 圖 82'，用為製造液態氯氣及相似之氣。全機乃以耐酸鐵鑄之內盛 66° Be¹ 之硫酸。A A 為壓縮空氣之入口，G G 為其出口，H H 為氯氣之入口而 F, F 則為液態氯氣之出口。當空氣由 A 壓入於 D，使 D 之硫酸流至於 V。於是 V 內之氯氣因受壓力而變為液體，由 F 流出。當 D 內之氯氣將盡流入於 V，則浮塞 B 下沉而關閉空氣之來路。同時空氣之去路 G 被開，致 D 內之空氣逃出而壓力減少。硫酸因之復由 V 而下流於 D，更由 H 吸入氯氣，再通壓縮空氣。如是循環動作。左部 V 之硫酸增高時，右部 V 之硫酸則落低。故當一部放出液態氯氣時，他部則正吸入氯氣。兩部之動作乃適相反而相成焉。

第十一章 漂白劑, 氯氧化物及過氯酸物

漂白粉

以含 4% 水之消石灰 (Slaked lime) $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 而令與氯氣化合則吸取 35—36% 之氯而成白色乾粉可以用為漂白劑及殺菌劑尋常稱為漂白粉或氯化石灰 (Chloride of lime) 若用十分乾燥之消石灰則不與氯氣生作用漂白粉之特性乃因其易放出所吸收之氯氣尋常漂白粉之成分如下:—

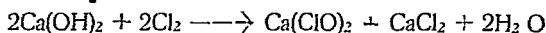
| | % |
|---------------------------------|-----------|
| 有用之氯素 | 36—38.3 |
| 氯化物中之氯素 | 0.32—0.60 |
| 氯酸物中之氯素 | 0.08—0.26 |
| 石灰 (CaO) | 43.5—44.5 |
| 鎂灰 (MgO) | 0.3—0.4 |
| 氯化鐵 (Fe_2O_3) | 0.02—0.05 |
| 氯化鋁 | 0.3—0.4 |
| 氯化錳 | 微毫 |
| 炭酸 | 0.2—0.5 |
| 氯化矽 | 0.3—0.5 |
| 水分等 | 16.3—17.0 |

最純漂白粉之成分:—

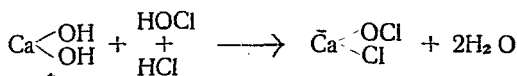
| | |
|----------------------|--------|
| 有用氯氣 | 43.13% |
| 氯化物之氯氣 | 0.29% |
| 石灰 (CaO) | 39.89% |
| CO_2 | 0.42% |
| H_2O | 17.00% |

100.73

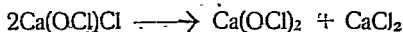
氯氣與苛性鈉及苛性鉀化合而成次亞氯酸鈉及鉀(NaClO 及 KClO) 故漂白粉者昔時以為為氯化鈣 (CaCl_2) 與次亞氯酸鈣之混合物:—



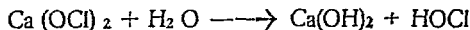
但尋常之乾燥漂白粉並不含有 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 其實在成分至今尚不能定或以為 $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot \text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2$ 或以為 $\text{Ca}(\text{OCl})(\text{OH}) \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 其最妥當之公式則為 $2\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl} + \text{Ca}(\text{OH})_2$ 故 $\text{Cl}-\text{Ca}-\text{O}-\text{Cl}$ 為漂白粉之主要成分而其所以生成者則因氯氣與水分化合為 HOCl 及 HCl 而此二者與 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 化合而得 $\text{Ca} \begin{matrix} \text{OCl} \\ \text{Cl} \end{matrix}$



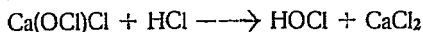
尋常之漂白粉雖不含有 $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ 但若粉遇過量之冷水則分解如下:—



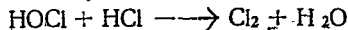
次亞氯酸鈣及氯酸鈣被溶解而未化之 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 則沉積於底但漂白粉之鹼性頗重故亦含有溶解之 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 或一部分之 $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ 被水化如下式



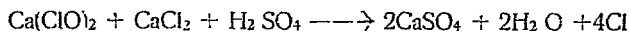
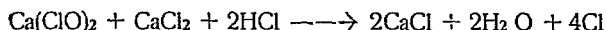
以甚淡之鹽酸加入於漂白粉則分出次亞氯酸 HOCl



若鹽酸過量則次亞氯酸分解而為氯氣



酸與漂白粉之作用亦可以下式表之



如此分解而發生之氯氣，是爲“有用氯氣”(Available Chlorine)漂白粉之功效賴之。

漂白時，以布浸於漂白粉或次亞氯酸鈉或鉀之溶液，次浸於淡酸，於是分出氯氣，氯素與布上之水化合而發出新生氯素 ($\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{HCl} + \text{O}$) 以氯化布中有色之物質爲無色之氯化物，此漂白之作用，用酸時漂白作用頗爲劇烈，若只用漂白粉之水溶液，則漂白作用變爲緩和，而且均勻，空氣中之二氯化炭，可使其作用略爲趕速。

漂白粉之製造

製造漂白粉之石灰，須水化而爲消石灰乾粉，而含 4% 水濕，石灰須甚純淨，氯氣宜冷而無氯化氫，亦不宜含多量 CO_2 ，大約 64 分消石灰可製 100 分 36% 之漂白粉。工業上製造之法，可分爲二種，由電解所生之氯氣，或 Weldon 法所生之濃氯，則與石灰之化學作用，甚爲劇烈而迅速，其器械亦因之簡單，若用 Deacon 法所生之淡氯氣，則與石灰之化學作用頗爲緩和，而器械亦較複雜。

(一) 由電解氯氣或 Weldon 濃氯氣製造漂白粉。以石灰舖於高 6—7 尺，闊 10—20 尺，長 100 尺之大氣房 (Chlorine Chamber) 地上，厚約三尺或四尺，房牆乃以煤膠 (tar) 或地膠 (asphalt) 塗過之沙石版爲之，或以鉛版爲房之頂及牆，而以煤膠塗過之鐵版爲地，地須構成溝行，庶暴露之面積加多，氯氣由房之一邊通入，而殘存之空氣，則由他邊放出，有窗二以供視察房之內部，俟房中滿盛氯氣後，則將其入口及出口關閉，氯氣頗重，因以下沉，初被石灰吸收甚速，而後漸慢，溫度亦同增高，但須節制之在 25° 以下。

氯氣通入過多，則溫度亦易過高，故宜慎之。氯房既實以氯氣，須關閉至 12—24 點鐘，惟中間宜以特造機關擊之數次，使未被氯化之石灰暴露而受氯氣之作用。氯化適度後，乃以空氣通入而逐出殘餘之氯氣，或射入石灰塵粉以吸收之。（英國專利權 7,199, 1886 年）然後工人可以開門而運取漂白粉，因氯氣頗毒而有害于工人之呼吸及性命也。

漂白粉乃以硬木箱裝之，箱縫塗以石膏，使無空氣透入，置於冷處，不使受潮濕及日光，因濕熱及空氣均能分解之而減少其有用氯氣也。

每十噸消石灰，可製出十五噸漂白粉。

(二)由 Deacon 法所生之淡氯氣製造漂白粉，不能用上述氯房法，因氯氣過淡也。Deacon apparatus，置多層架板於室中，每層舖一寸厚之石灰，使氯氣流通時，先經過將成之漂白粉，而後經過新鮮之石灰。Hasenclever's cylinder apparatus（英國專利權 17012, 1888 年）效率甚大，惟構造頗繁耳（圖 83）器分為六個或八個橫置圓筒，筒為鐵鑄，約長 12—20 尺，每筒有運料螺車 w ，以齒輪 z 使之慢慢旋動。消石灰由 A 而入，經過最高圓筒之右邊，漸漸由螺車所運轉至於左邊，即落下於第二圓筒。如是由上圓筒而至下圓筒，最後乃由末尾圓筒之 B 門而裝入於圓桶。同時淡氯氣由末尾圓筒之 C 管通入，漸次向上而流，與石灰行動之方向適為相反，最後乃由頂上圓筒之 D 管而出。氯氣如是盡為石灰所吸收，由 D 所出之氣，則幾全無氯氣，而由 B 出之石灰，則已盡變為漂白粉矣。運料螺車之肢為鐵所製，恐受氯氣之侵蝕，故以硫酸鋇（Blanc fixe）漆之。圓筒上有蓋門 K ， K 可以開閉，而便視察及修理工器之內部。此種器械，最為安全，因工人並無中氯毒及石灰塵之虞。所製之漂白粉可含 36% 有用氯氣，惟若由

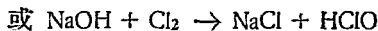
濃氯氣或電解氯氣製造時，則不能借用此器，因恐其化合作用太速而致溫度過高也。

純淨次亞氯酸鈣之製造 Griesheim-Elektron Company 製造純淨次亞氯酸鈣之法（德國專利權 188524, 1906 年及 195896, 1907 年）以氯氣慢慢通過於石灰乳之冷溶液，濾淨而蒸發此鹼性液於真空器，即得無色之 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 結晶，洗之而後在真空乾燥，即得白粉狀物，內含 80—90%。有用氯氣，不但比尋常之漂白粉較強約三倍，且較耐久不變。

若用消石灰之濃液，比重在 1.15 以上而氯化之，則可得石灰與次亞氯酸鈣之複化合物沉澱 $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及 $\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot 4\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。若氯氣更連續通過，則 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 被侵蝕而溶解為 $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ 。若是則可任意得次亞氯酸鈣之濃淡溶液，更可得結晶體。氯化鈣之在溶液中能使結晶較速。

電解製造次亞氯酸物

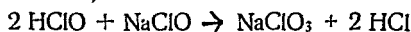
電解氯化鹼類溶液而不用隔膜時，則陽極所發生之氯氣與陰極所成之苛性鈉化合而生下列反應：—



若次亞氯酸物之濃度加增，則漸漸分解，因受氫氣之還原及水化作用也：—

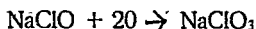


次亞氯酸物亦被次亞氯酸分解：—



次亞氯酸物有時亦自行分為氧化物或受氯化：—





若用甚高之電流密度及底溫 (27,0), 則可阻止氯化物之生成。溶液中之苛性鹼亦須濃。溶液中含 35% 以上有用氯氣者, 則自行分解。氯氣之還原作用, 可加鉻酸鹽物以阻止之。非芳芳族之硫化物或鈣鹽亦有用者。惟原來之鉀或鈉鹽, 不應有鎂與鈣之鹽, 因電解時變為 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 及 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 沉澱而減少溶液之鹼性, 以致氯酸物增加也。但大宗製造時, 只須得次亞氯酸物之淡溶液, 故多可通容之處。

Kellner 電池 為最早而最有效率之漂白電池 (德國專利權 99880 1894; 104442 1896) 甚為通行。Siemens Bros, & Co; Mather & Platt 及 Siemens & Halske 均用之。

電極為玻璃或他種非傳電質, 外以鉑銻銻質 (Platinum-iridium alloy) 之線包圍之。如圖 84-85, A 為玻璃片, 有小孔 a, a 等。將鉑銻絲 F 通過之。片之外觀, 則似網形。孔中之縫, 則以非傳電物膠之, 以數個如是鑲好之電極片, 置於石製或玻璃製之池 P 中。片與片之距離頗狹。每片乃鑲於池牆之凹轍中, 分隔大池為數小池。再加入鹽化鈉之溶液而通電焉。片之一面為陰極, 其他面則為陽極, 故名雙性電極 (Bipolar electrodes) B, B, 則與電極連接之傳電體, 用以通電。另圖 86, 87, 及 88 為改良之電池。鹽液由池底之 a, a 而入, 經過鉑銻絲包圍之電極 G, G, G, G。受電解之作用而所成之次亞氯酸物, 則由 S, S 溢出。電極亦係雙性 E, E, 為通電於電極之傳電體。

尋常所用之鹽液為 10% NaCl 。每兩個鄰極之電壓為 5-6 volts 共須 110 volts 通過 120 amperes 電流。每電極須要 150 m 長 (0.1 mm 圓徑) 之鉑銻絲。因用甚細之絲, 則電解有用之面積只有 0.1177 m^2 而電流密度每 m^2 可為 10,200 amperes。

Haas & Öttel 池電 (德國專利權 101296, 1896; 114739, 1900)

圖 89, 小池 a, 置於大池 v 之中池係陶器內池有數個鉛鉍絲 P 包圍之電極 ee, 分內池爲數部每部之底有小孔 ll, 使內外兩池之液可以相通通電後內池之液因受電熱乃氫氣泡之上昇故比外池之液爲輕而生液流外池重而冷之液由 ll 而入內池同時內池輕而溫之液則由上面而浮溢於外池如是受電解之作用而變氯化物爲次亞氯酸物 K, 乃用以冷卻外池液之螺旋 e, 及 e₂ 則通電之末極也。

Schuckert 電池 (用於柏林 Siemens-Schuckert Co., Berlin 德國專利權 141724, 1902 年)

石器池 z₁ 及 z₂, 圖 90, 每池爲電極隔成九部陽極爲鉍絲而陰極則爲黑炭電流由 H 而入經過 z₂ 及 z₁ 兩池由 E 而出 G 與 f 乃用以通由 z₂ 至 z₁ 之電流 H 與 E 間之電壓爲 110 volts, 而相鄰電極間之電壓則爲 6 volts 鹽水 (10%) 由 a 入池 z₁ 出 b 管而經過中間之冷卻器 K 再由 C 管而流於 z₂ 池次亞氯酸物之溶液則由 d 管而出約含 2% 有用氯氣用爲漂白時可加水爲含 0.2-0.5% 有用氯氣之溶液有時加少量之 CaCl₂ 液或 sodium rosinate 液以阻氯酸物之生成。

Shoop 電池 (德國專利權 118450, 1899 年及 121525, 1900 年)

將池分爲分數小池使液由高池而流於低池小池之牆則有鉛片之電極突出如圖 91 及 92, a, a 爲大池, b, b 爲小池 c c 爲電解液流管電極之佈置如 + - 所示中間之鉛片則因感應 (Induction) 而爲電極。

凡次亞氯酸物電池之電流效率多不過 20-25% 每 kg 之有用氯氣須 6-7 K. W. H.

Allen-Moore Cell 爲美國 Electron Chemical Co 所製造，多用於紙廠中以製造漂白液。

電解漂白 (electrolytic bleaching)

若不用漂白粉，可臨時以氯氣通過石灰乳而得漂白液。上述諸池所製之次亞氯酸鈣或鉀之溶液，可加水變淡，直接用爲漂白之。需比漂白液含有鈣化物者，更爲純淨而有效率。Siemen-Halske 所計劃之電解漂白廠，德國紡織及製紙工廠用之甚多。如圖 93 及 94，S 內置鹽，有冷水流入，鹽水經過濾布，乃由 a 管而入於 m，與水和之而得適度之鹽水，N 卽鹽水之儲蓄池。用時由 K 流入於 P，中置冷却管（硬鉛製）以冷之。P 之上安置 Kellner 新式電池 E，離心抽筒 (Centrifugal Pump) t，乃由 b 管吸 S P 內之鹽水，經過 i 管而壓入於電池。電解後液由 S S 溢流於 P，如是循環流動，直至 P 內之液含有適量之漂白劑而止。然後以 C 塞閉電池與抽筒之流路，而使 P 與 D 管通。P 內之漂白液即可運入於 l 漂白液之儲蓄池也。

次亞氯酸物之應用 次亞氯酸物除漂白外，爲最便宜之防腐劑 (disinfectant)。溶液中之含 10% 有卍氯氣者，比 phenol 之效率較大廿五倍。歐洲大戰時 (1914—1919)，醫士 (Dr. Dakin 及 Dr. Carrel) 用以治傷，以次亞氯酸鈉之溶液，加硼酸而中和，去其苛性，敷於傷處，則能溶解朽壞之肌肉，而保護傷口，令其易於復原。

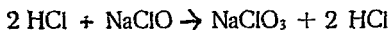
氯酸物及過氯酸物 (Chlorates and perchlorates)

氯酸鈉 (NaClO_3) 及氯酸鉀 (KClO_3) 爲最好之氟化劑，製造染料多用之。火藥、爆竹及火柴之製造，亦須用多量氯酸物。氯酸鉀只能溶解於熱水，故頗易結晶。若氯酸鈉則易溶解於冷水及熱水，精製較難。舊法乃以氯氣通過於石灰乳之熱液，沉下氯酸鈣，然後

令與過量之 KCl 或 NaCl 化合而分出氯酸鉀或氯酸鈉

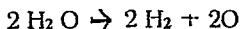
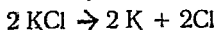
電解之法則多用於美國之 Niagara Falls, 瑞典及意大利 Alps

電解之主要反應爲：—



溶液爲 25% 氯化物若加酸少許或 CO_2 ，則分出次亞氯酸而生上列反應溫度宜在 60—70° C，若在 40° 以下則有過氯酸物發生陰極之電流密度宜大，大則可阻止陰極之還原作用若加少量鉻酸鹼類亦可

電解之作用亦可以下式完全表出：—



總合之則爲 $\text{KCl} + 3 \text{H}_2 \text{O} \rightarrow \text{KClO}_3 + 3 \text{H}_2$

Gall 與 Montloux 電池 (英國專利權 4686, 1887 年)

1900 年以前瑞士之 vallorbe 及 S. Michel 工廠製出大宗氯酸物(年出 3000—3500 噸)其電池爲隔膜式以陰極部之苛性液流入於陽極部令與氯氣化合而爲氯酸物後來不用隔膜而用攪拌器使苛性液與氯氣相接觸陽極爲鉑鈹網電流密度每 dm^2 爲 50 amps, 每池須 4.5-5 volts

Gibb 電池 英國專利權 627063 1899 年乃用于 niagara Falls 之 National electrolytic Co. 如圖 95, 電池爲木製內面鑲以鉛片陽極 B 爲鉛而以鉑箔包之陰極爲銅桿 C, 以不傳電物 O, 令與陽極相離不用隔膜鹽水由 G 而入所成之氯酸與未變

之KCl及H氣則由H而流出溫度爲60—70°C，鹽液流入之速度大約每點鐘 28 liters，電流密度之在陽極者每 m² 爲 55 amperes，共須電流 1650 ampere Niagara 工廠用去 2000 H. P. 之電力製出之液每 liter 不宜有 30% 以上之氯化物。Lederlin—Corbin 電池 法國專利權 226257, 1892, ; 238612, 1894年如圖 96 及 97，以鉛箔 C 爲電極用硬橡皮板 B 託之 G 及 H 木片則用以扶託 B 者也。電極爲雙性式 (bipolar)，相距只有 1,5 cm。鹽水 KCl 由 O 而入流動於池中電解後 KClO₃ 乃由 Q' 而出陽極之電流密度每 dm² 爲 10—20 amps (或每 ft² 爲 90—180 amps) 相鄰電極之電壓爲 4.5—5 volts

若加氯化鎂或鈣少許則可幫助酸物之生成阻止陰極之還原，可另加鉻酸鈉鉛鹽泥矽酸氟化鈉或鈳化合物等。

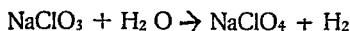
每 ampere 之電池每日廿四點鐘可出 KClO₃ 18.3 gm。此種電池多用於歐洲大陸。

過酸氯 (Perchlorate)

電解時若液中之 NaCl 成分在 50% 以下，則過氯酸物以成：—



若電解製氯酸物時之溫度放低 (8—10°C) 而電流密度亦變少 (每 m² 有 8—12 amperes) 則氯酸物變爲過氯酸物：—



尋常製造過氯酸物乃以鹽水初電解爲氯酸物，每 liter 含 750 gm NaClO₃，在此濃度，氯酸物沉澱而下，再溶解之於水而後電解，使所有之氯酸物盡變爲過氯酸物，陽極爲鉑而陰極爲鐵。

若以少量之過鉻酸鉀加入，則可幫助過氯酸物之生成，或先加鉻酸鉀而後通入氯化氫。

氯酸鈉太易吸水，故不適於炸藥之用。故尋常加 KCl 或 NH_4Cl 於其溶液，而使不易吸水之過氯酸鉀或鉍結晶而出。

每 kg 之過氯酸物須 3.5 K. W. H.

參考書—氯酸物及鹼類

- (1) Abel—Hypochlorite und Elektrische Bleiche
- (2) Engelhardt—Hypochlorite und Elektrische Bleiche
- (3) Kershaw—Die Elektrolytische Chloratindustrie
- (4) Holbing—Fortschritte in der Fabrikation der Anorg Säuren der Alkalien etc.
- (5) Hale—Manufacture of Chemicals by Electrolysis
- (6) Billiter—Die Elektrolytische Alkalichloridzerlegung mit Starren Elektroden 2 vols.
- (7) Lucion—Élektrolytische Alkalichloridzerlegung mit flüssigen metallkathoden
- (8) Lorenz—Die Elektrolyse geschmolzener Salze

第十二章 其他無機生物之電解製造法

溴素及溴酸物 (Bromine and bromates)

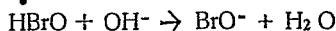
溴素及其化合物，乃用於合成有機化合物之製造染料、照相藥劑、冶金等均用之。其主要出產乃德國之 Stassfurt 鹽礦含 1% 溴化鎂。次要為美國 Ohio 之礦泉含 3.4—3.9% $MgBr_2$ 。

尋常製造溴素之法，乃通氯氣於溴化物而分出，亦可由電解溴化物而得。

以製鹽所分出母液之含 $MgCl_2$ 及 $MgBr_2$ 者電解之，則 $MgBr_2$ 比 $MgCl_2$ 先行電解而得之溴素，亦如氯素之被水化，惟水化較慢耳。若碘則完全不水化。



次亞溴酸亦被水化而成次亞溴酸物 (BrO^- 為次亞溴酸物之陰游子)。



而次亞溴酸之陰游子，又與次亞溴酸化合而成溴酸物 (BrO_3^- 為溴酸之陰游子)。



溴酸物之生成，比氯酸物生成之速度較大百倍。在溶液中溴素與氯素之比為 825 與 1 之比。故若電流密度頗低，則氯素不致分出。

電解製溴素之電池，有 Dow, Peursel, Hopfner, Wünsche, Nahsen, Kossuth 等式。除 Kossuth 式外，其餘均為隔膜式。

Kossuth 電池圖 98，為水泥長方池，有炭製雙性電極 30 個。電解之熱度為 $60^\circ C$ 。分解而出之溴素可以揮發，惟仍多溶解于溶液，須蒸溜之而出。同時所分解之鎂變為 $Mg(OH)_2$ 。每池須 100 amps 電流，100 volts 電壓，製出每 kg 溴素須 3 K. W. 時。

Dow 式電池乃用於美國，為隔膜式，因其所用之電解液含有氯化物較多，若不用隔膜，則所分解而出之氯氣能變溴素為溴酸物，而素之出產因以減少。

若欲製造溴酸物，則以溴化物之濃溶液在 $40^{\circ} - 50^{\circ} \text{C}$ 時電解之，另加重鉻酸鉀少許，使電解液有些酸性，以為促進下列反應：—



重鉻酸鉀並可以阻止陰極之還原作用，陽極為鉑電，流密度每 dm^2 為 10—15 amps。

氟素 (fluorine) Moissan (1887) 初以無水氟化氫與氟化鉀置於鉑坩堝中而電解之，分出氟素，後改用銅坩堝，因銅為氟所蝕，生一層氟化銅以保護之，即不復再被侵蝕。大宗製造乃實行於法國 Mm. Poulenc Frères of Paris 工廠(圖 99)法以氟化氫置於銅器 B，其內面 C 用為陰極，外器 S 則置水冷混劑 A 為銅管，下部有數小孔，此即用為隔膜，使陰極 C 與陽極 P 相離，P 為鉑，周圍內銅管 T，而 T 則上端與置冷却劑 N 器相通，陽極部之底面則以 g 銅片鑲之，隔膜本與陽極之電相通，但電解後即有一層氟化銅附着，故成非傳導體，氟氣乃由陽極發出，銅管 H 及 F 則氫氣與氟氣之出口也。

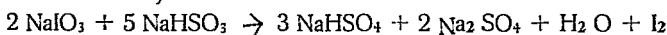
碘 (Iodine)

Parker & Robinson (英國專利權 11479, 1888 年) 以碘化鹼類之溶液加硫酸成酸性而電解之，陽極與陰極部，乃以隔膜分別之，陽極為鉑或炭，陰極為鐵，陰極部盛苛性鈉，而陽極部則盛碘化物之溶液，通電後，碘素分出於陽極，可集採而乾燥之。

Rink (德國專利權 182298, 1906 年) 以石棉為隔膜而分別陽極部與陰極部，陽極部有炭製陽極，浸於氯化鈉之飽和溶液中。

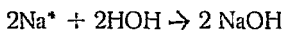
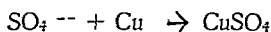
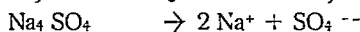
陰極部有鉄製陰極，使含碘化物之液流過電解後，則碘游子由陰極部而至陽極部而為陽極部之氯化鈉（或他鹵族鹽）所溶解至適當濃度時可以釋出碘素。

智利硝鹽（saltpetre or Caliche）有 0.2% 碘。結晶硝酸鈉後之母液則含有 5—20% 碘酸鈉（ NaIO_3 ）尋常乃以重亞硫酸鈉分解之而得碘素有如下列反應

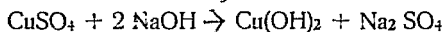


Rink 之法，即以此母液直接電解之，碘亦可由海藻而製成，將所煉出之碘化鈉電解而得碘。

氫氯化銅 以銅為陽極而電解硫酸鈉之溶液，則銅被溶解而為硫酸銅，在陽極之旁而在陰極之旁則有氫氯化鈉。



若使硫酸銅至陰極之旁，則與氫氯化鈉化合而得氫氯化銅



硫酸鉛 若在上述電池中不用銅極而用鉛，則鉛被溶解而沉下硫酸鉛（ PbSO_4 ）於陽極之下。

白鉛（White lead）以 1.5% 溶液內含九分氯酸鈉（Chlorate of soda）及一分碳酸鈉而電解之，電解時通過二氯化炭，則得白鉛。陽極之電流密度為 .25 amp / dm²，電壓為 1.4 volts。每 K. W. H. 可製 3.5—4 kgs 白鉛（ $2 \text{PbCO}_3 + \text{Pb(OH)}_2$ ）

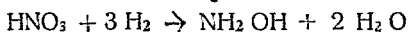
鉻黃（Chrome Yellow）若在上述白鉛電池中用鉻酸鈉以代碳酸鈉，則可得鉻黃（ PbCrO_4 ）

過氯化鉛（lead peroxide）以 99.5 分硫酸鈉與 .5 分氯酸鈉為電解液，另加硫酸少許，俾有酸性，電解之而得過氯化鉛（ PbO_2 ）

過碳酸鹽 (Percarbonates) 以電解法製造過酸 (Per-acids) 之鹽將來必大發達若製過碳酸鉀可以碳酸鉀之飽和溶液冷至 -10°C 而電解之陽極為鉑陰極為鐵則分解為陽游子 K^{+} 及陰游子 KCO_3^{-} 而陰游子在陽極得陽電而變為過碳酸鉀

$2\text{KCO}_3^{-} + 2\oplus \rightarrow \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$ 電流密度為 $30-60\text{ amp/dm}^2$

氫氧化氮 (Hydroxylamine NH_2OH) 以 50% 硫酸或 25% 鹽之溶液而電解之則發生氫氣於鉑製陰極若將硝酸直接漸漸滴下則氫化而為 NH_2OH .

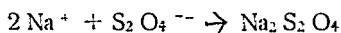
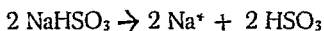


電解溫度大約在 20°C 電流密度為 $.24\text{ amp/cm}^2$, 若攪拌溶液則可增加至 $.6\text{ amp/cm}^2$ 陽極為鉑陰極亦可用錫

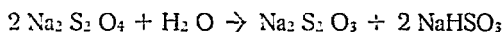
或以硝酸鉍滴入於電池之陰極部而以氯化鉍為陽極部溶液亦可得 NH_2OH 出產為 60—80% 惟同時亦有氯氣發出

次亞硫酸鹽 (Hyposulphite or hydrosulphites)

以 5 N. 之重亞硫酸鈉 (NaHSO_3) 電解之溫度須低 ($0-5^{\circ}\text{C}$) 而電流須高 (每陰極電解液 100c.c. 應有 5 amp)



電解時須加亞硫酸少許中和性鹽如氯化鈉或硫酸鈉 (惟亞硫酸鹽不用) 等可加少許使易荷電若電流密度太弱則次亞硫酸鈉被分解而為:-



過硫酸及過氧化氫 (Persulphuric acid and hydrogen peroxide)

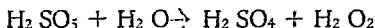
若陽極電流密度高而溫度低則電解硫酸可得過硫酸若減少壓力而蒸餾所得之過硫酸則得過氧化氫德國 Consortium f.

Elektrochemische Industrie Nuremburg 卽用此法

若以硫酸氫鉀 (acid potassium sulphate) 電解而得過硫酸鉀然後與硫酸共蒸溜之則得 20—30% 之過氯化氫

硫酸鉀或硫酸銨與硫酸之混液電解之亦可若加鉻酸鈉少許以阻止陰極之還原作^用則生產較多電極爲鉑片電流密度每 dm^2 爲 50 amp 電壓爲 7 volts 每出產一 kg 過硫酸鉀須電 2.4 K. W. H.

過硫酸之水化反應如下其中間物爲 Caro 氏 (H_2SO_5)

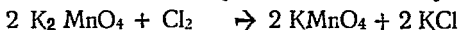


硫酸銨電解而爲過硫酸銨水化而得過氯化氫



過錳酸鉀 (Potassium permanganate)

由錳酸物而製過錳酸物舊法用氯氣或碳酸反應如下;—



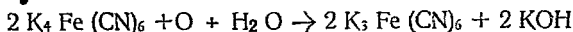
若用電解氯化則生下列反應:—



圖 100 爲 Salzbergwerke new Stassfurt 所用之電池池中置過錳酸鉀之溶液用爲陽極電液中懸金屬綑袋 P 袋中置固體過錳酸鉀漸爲電液所溶解陰極乃藏於疎鬆之水泥圓筒陽極則介於金屬綑袋與水泥圓筒之間電極可用鈦或鎳更好電壓爲 2.8 volts 陰極之電流密度爲 .85 amp/cm² 陽極之電流密度爲 .085/cm² 每出產一公磅 (kg) 過錳酸鉀須電 .7 K. W. H.

赤血鹽 (Potassium ferricyanide) 昔日乃以氯氣與黃血鹽 (ferrocyanide) 而得今則多用電解氯化電解用飽和溶液溫度

爲 20° C



硝酸 (Nitric acid)

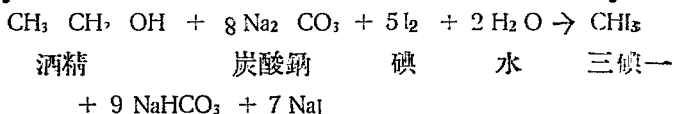
泥煤田 (Peat deposit) 中有硝酸鈣溶解於水。若以炭爲陽極而鐵爲陰極，浸于田中而電解之，則硝酸發生於陽極，可以採集之。田中之硝化菌 (Nitrifying bacteria) 並不爲所消滅，更能搬運氧質物於泥煤田中而變爲硝酸物。

參考書：—

- (1) Le Blanc—Production of Chromium and its Compound by the Aid of Electric Current
- (2) Schlotter—Über die elektrolytische Gewinnung von Brom und Iod.

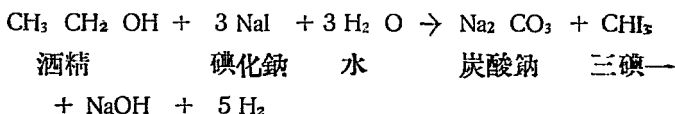
第十三章 電解法製造有機化合物

電解法製造有機化合物以德國爲最發達，今已成爲重要工業。
三碘一炭酸 (Iodoform)，爲重要消毒防腐劑并皮肉麻醉劑。舊法乃以碘加于炭酸鈉溶液之有酒精者而得黃色晶片：



炭酸鈉 重炭酸鈉 碘化鈉

但依上法，只有 30% 碘可變爲三碘一炭酸。若以碘化鈉溶液之有酒精者而電解之，則所有之碘可盡變爲三碘一炭酸。(1884 年德國專利權 29771 號 Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering)

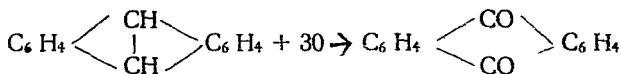


炭酸鈉 苛性鈉 氫

法以 50 分炭酸鈉及 170 分碘化鉀溶解于 100 分 96% 酒精，用爲電解液。陰極爲鉛，陽極爲平面鉑片。電流密度之在陽極者爲 1—2 amp/dm²，電壓爲 2—2.6 度，溫度爲 60—70°，每 amp—hour 之電可產 1.3 gm，或每 K. W. H. 可產 500 gm 三碘一炭酸。電流效率爲 90%，若不用酒精而用醋酮 (Acetone) 亦可。

三溴一炭酸 (Bromoform) 亦可用同樣法製之。惟改用溴化鈉以代碘化鈉。若三氯一炭酸 (Chloroform) 則不能如此製造，因氯素足以使酒精氯化而爲氯醛質 (Chloraldehyde) 也。

Anthraquinone 製造染料時，重鉻酸鈉或鉀與硫酸之溶液，乃用以氯化 Anthracene 爲 Anthraquinone



+ H₂O

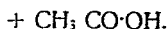
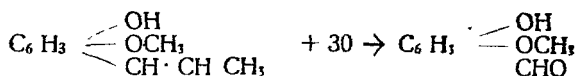
重鉻酸鉀即被變為硫酸鉻若欲再用為氯化劑則須將廢液中之硫酸鉻復變為重鉻酸鉀舊法乃加氫氯化鈣而得氯化鉻硫酸鈣與氫氯化鈣之混合沉澱紅熱之則得鉻酸鈣加硫酸鈉則變為鉻酸鈉與硫酸鈣濾去硫酸鈣而得鉻酸鈉溶液氯化之則為重鉻酸鈉是法甚不經濟因必失去一部分硫酸及鉻故自 1898 年德國染料廠 The Farbewerke vorm. Meister, Lucius, und Brüning 改用電解直接氯化後至今均遵循之。

法以廢液之含硫酸鉻 (每 Liter 含 100 gm Cr₂O₃) 及硫酸者而電解之陽極為過氯化鉛 (lead peroxide)。電流密度為 3 amp/dm² 電流效率為 80% 其氯化作用之反應如下:—

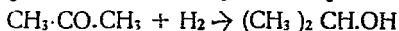


惟陽極部與陰極部須有隔膜以別之可以抵耐鉻酸之腐蝕而足供工業用途者甚為難得。Le Blanc 用 25% 氯化鋁與 75% 氯化矽之混合物然終不適久用若加硫酸鈉、碳酸鈉或硫酸鈣於溶液則可免去腐蝕或不用鉻酸只用 20% 硫酸溶液內含 2% 硫酸鋇 (Cerium Sulphate) 亦可用為電解氯化液陽極之電流密度為 5 amp/dm² 電壓為 2.8—3.5 volt, 溫度為 70—100° C 電流效率為 100%。

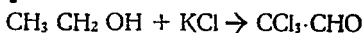
(Vanillin) 德國 von Heyden Nchfg. 以 Isoeugenal 鈉鹽電解氯化之陽極部盛 15% 鈉鹽另加苛性鈉而陰極部則盛 10—20% 苛性鈉液溫度為 60° C 陽極為過氯化鉛若用鉻則只見氯氣發生而並不生氯化作用故過氯化鉛之觸媒作用尚焉。



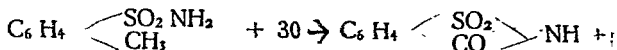
異三炭醇 (Isopropyl alcohol) Merck 及 Elbs, 以醋酮電解還原而得池分爲陰陽極兩部陰極爲汞



氯醋酐 (Chloral) 以酒精滴於氯化鉀溶液電池之陽極部而電解之



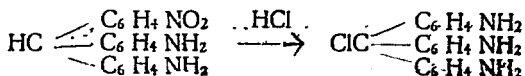
糖精 (Saccharine), 較蔗糖約甜三百倍可以 O-toluene Sulphonamide 電解氯化之而得



硝化物之還原

硝化物 (Nitro-compounds) 如 Nitrobenzene 族之還原物 (Reduction products) 均可用電解法製之。芳香族化合物 (Aromatic Compounds) 之邊鏈 (Side Chain), 亦可以電解氯化之爲 CH_2OH (醇族), $-CHO$ (醛族), 或 $COOH$ (酸族)。染料多可以電解還原或氯化製造之。

如 P-Rosaniline 可以 P-Nitro-dianino-triphenyl-methane 在濃酸液電解還原而得

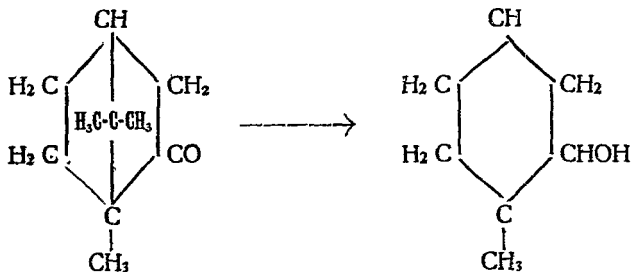


橙黃染料 (Orange dyes) 可以 P-Nitrotoluene sulphonic acid 之鹼液電解之而得。

以 amines 變成 diazo 化物及製造 azo-dyes, 亦可用電解法以 Amine 化物等之中和或鹼性液置於電池之陽極部, 中有鉑製陽極通電後, 則生 diazo 作用。例如以 Snphanilic acid ($\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{H}$) 之鈉鹽亞硝酸鈉及 β -Naphthol ($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}$) 爲電解液則得橙黃第二 Orange II ($\text{SO}_3 \cdot \text{Na} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{OH}$)。若用 dianisidine ($\text{NH}_2 (\text{OCH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{OCH}_3 \cdot \text{NH}_2$) Nitrite 及 β -Naphthal 則得 dianisidine blue (藍色染料)。

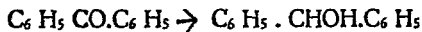
Amines 氯化而爲染料, 亦可用電解法。例如由 Aniline 製造 Aniline black 黑色染料及由 Naphthylamine 製造 Naphthylamine violet (紫色染料) 均用之。

炭羰基 (Carbonyl group) 可以電解還原爲 $-\text{CHOH}$, 例如由樟腦 (Camphor) 製龍腦 (borneol) 及由 benzophenone 製 benzhydrol。



樟腦

龍腦



Benzophenone

Benzhydrol

有機電化參考書：—

- (1) Haber moser—Die Elektrolvtischen Prozesse der Organische Chemie
- (2) Löb W—Electrochenistry of Organic Compounds
- (3) Elbs—Übungsbeispiele für die elektrolvtische Darstellung Chemische Präparate.

第二編 電熱工業

第一章 電爐 (Electric furnace)

電爐可大別爲三類，即弧光電爐 (arc electric furnace)，阻力電爐 (Resistance electric furnace) 及感應電爐 (Induction electric furnace)。在弧光電爐中，電流經過兩電極之間發生弧形之光，將欲高熱之固體物，近於電弧，則受其放射之熱，而生變化。若欲節制熱度，只須更換其與電弧之距離。若物體爲氣體，則以電弧通過於氣，即可在阻力電爐中，兩電極之間，有電阻物 (Resistor) 電流通過之，因其阻力而生高熱，故弧光電爐，亦一種阻力電爐，惟其電阻物爲氣體耳。另分爲一類，取其便也。

阻力電爐，亦可分爲兩類。一類電爐之原料，自能傳電而發生高熱。其他類則因其爲非易傳電體，故必須有特別電阻物以傳電而生熱。第一類又可分爲兩屬，即生電解作用與不生電解作用而專爲熱力作用是也。

感應電爐爲最新式者，乃用於煉鐵工業。其構造與變壓器 (Transformer) 相似。電流通過於第一盤環 (Primary Winding) 而感應於第二盤環 (Secondary Winding)。爐中之原料，即被感應而受熱者也。

弧光電爐，可用直流或交流電流，可低而電壓須高。阻力電爐則須用高電流。電解電流則亦用高電流，電壓更低，惟須直流耳。

弧光電爐 有獨立弧式 (Independent Arc)，直接熱單弧式 (Direct heating Arc) 及直接熱繆絡弧式 (Direct heating Series-Arc)。獨立弧電爐如圖 101，爐爲耐火磚 A B 所構成，有可以移動之筆炭電極 C 及 D 橫貫之，其下則裝載之物 F。通電後則生電弧 E 於 C 與 D 之間，以其熱射照於 F。如 Moissan, Siemen 橫弧及 Stassano 煉鋼電爐，皆屬此類。

直接熱單弧電爐，如圖 102，電爐之載物爲電弧之一極，故載物不特受射熱，并受傳熱，即稱爲直接熱者之能力。A 爲電爐以耐火物裡之 B 及 C 爲兩極，上極 B 可以移動，下極 C 則爲固定，用爲電爐之一部分，與載物 D 相接觸而通電流。初起時，使 B 極放下，俟與 D 相觸，庶電流可以傳遞，乃提高 B 極而成電弧於 B 極與 D 物之間。Siemen 豎弧，Wilson 炭化鈣，Keller 及 Girod 煉鋼等電爐均屬之。Girod (圖 158-159) 電爐雖有可移動之電極四而成四弧，但均平行相連，故無異一大電極及一大電弧也。又 Electro-Metal 煉鋼電爐 (圖 155) 雖其兩弧並非平行相連而通入之電，乃係二相電流，故其電壓實與單弧電爐相同，亦屬此類。

直接熱弧之有兩弧繚絡相連者，如圖 103。A 爲電爐以耐火物裡之 B 及 C 爲兩極，均可移動，一用爲陽極，一用爲陰極，其爐底並不用爲電極，電流由一極而入載物，成一電弧，再由載物而出，其他電極又成一弧，此電爐之電壓比單弧電爐加倍。Heroult 煉鋼爐，鋁剛石爐等乃屬此類。

阻力電爐 可分爲用特別阻電物與不用特別阻電物者之兩種。特別阻電物可在爐牆或在載物圖 104 爲電管爐 (Electrical tube furnace) T 爲瓷製管，以鉛絲周圍繞之，外有保護電熱之爐套，使熱不致散失，電流通過於鉛絲，可至任何熱度，惟在鉛之熔點以下 (1755°C)。載物乃置於瓷管之內，此種電爐頗適於試驗之用。圖 105 亦同類之電爐，其阻電物乃在爐牆者。C 爲坩埚，內置載物 A。爐及 B 蓋爲火泥耐火物所構，中置破屑之焦炭 F 及電極 D 及 E。通電後，電流由 D 至 E 時經過焦炭，亦被紅熱，其熱更傳於坩埚，而使載物受熱，以生化學作用，或被熔解。阻電物與載物不相接觸者，更有 Thomson-Fitz Gerald 式電爐，如圖 106，阻電物 E 爲炭磚所疊成而成一拱形，介於電極 B 與 C 之間。G 爲載物，F

孔之隔版，使阻電物 E 不直接受由載物上昇之氣而致侵蝕。通電後熱由 E 過 F 而射下於 G，使受變化。

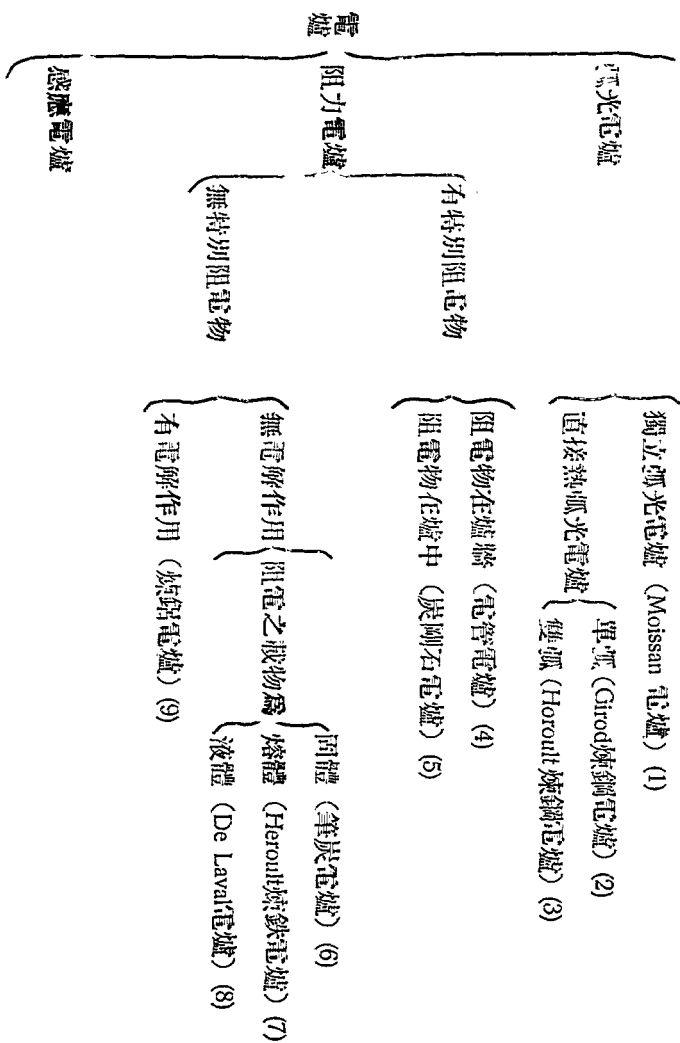
阻電物之與載物相接觸者，如圖 107 爲 Borchers 試驗電爐，以細條炭 C 連接兩極 A 與 B，載物則周圍於 C。通電後熱由 C 而傳於載物。若載物爲疎鬆者，則其所受之熱，半爲射熱，半爲傳熱。Acheson 炭剛石電爐，爲此類之至要者。若欲阻電物之面積頗大，則有 Tone 電爐，如圖 108。A 與 B 爲電極，C 爲阻電物，稱爲爐心。阻電物豎築，乃使載物可以連續加入，不致毀壞爐心。既熔之物則流落於 D 及 E。

設不用特別阻電物，可利用載物爲阻電物。載物可爲固體或液體。載物爲固體之阻電電爐，如圖 109，其電極爲橫行者。若 Cowles 煉鋅爐及 Johnson 煉鋅爐等屬之載物爲熔液體之阻電電爐，如圖 110，其電極多爲豎行者，亦可橫行者。Harmet 電爐，Heroult 電爐，Haanel-Heroult 電爐，Saigues 電爐等均屬之。用於精煉金屬頗廣。此電爐之載物本爲固體，通電後則已受化學變化者爲液體而下沈。上電極 A 仍在固體而下電極 B 則爲液體。若兩電極均在液體者，則其阻電物乃全爲液體。如圖 111，爲 De Lavel 煉礦電爐。A 爲爐箱，其下部分爲兩槽 B 及 C，中盛熔煉之金屬。每槽之底凹處有電極。通過之熔煉金屬之上層 E，爲熔煉之渣滓。電流由 B 至 C 時，必須經過 E。渣滓變爲過熱，因溶解由 K 入爐之礦物 F。所用電流爲交流電，以免生電解作用。因恐電熱過高，而傷兩槽之隔牆，故以水通過於 J 而冷却之。煉成之金屬由 G 及 H 溢出，而渣滓則由 D 溢出。又如 Hering 電爐，C 爲坩堝，盛熔煉之金屬 D，由 B 而通於電極 A，極端有水流 E 冷却之，連於變壓器 F 之低壓盤。環電熱發生，乃由熔煉金屬之阻電力。但熔煉金屬，并同時生一種特別波動之現象。其流動之方向以箭頭

指示之其他若感應電爐實亦可歸於此類

上述電爐均不生電解作用若發生電解之電爐又可稱為電池，如前編所述製鉀、鈉、鈣、鋁等之電池是如圖 114，以熔煉之氯化鋅在 A 爐通電，陽極為炭 C，浸於電解液 B，分解而出之鋅 D，即用為陰極 E，氯氣則由 F 而上升 G，乃用以裝入原料。

今將電爐之分類列表（參圖 115）：—



電爐亦可用於高壓或低壓稱爲氣壓電爐及真空電爐。氣壓電爐如 Hutton 電爐圖 115 a, 可用於二百倍大氣之壓力。爐殼 B 爲鋼製有爐蓋 D, 內裡以鑄鐵 L 保護鋼殼。外有水套 J 及 K 以使冷卻電極以 M 支持之, M 爲空心, 有細管 N 用以通入被壓之氣體。另有 MiCa 之小窗孔, 可以直接透視在 W 中物質之變化。

真空電爐如 Arsen 真空電爐圖 115 b, 爐殼 A 爲槍鋼所製有筆炭製之螺筒 L, 內置坩堝 YO 爲保熱之障實以筆炭粉屑。電流由 W 管經 U 而入於筆炭螺筒之上下兩端。電管 W 乃中空, 有冷水流通之。J 爲抽氣之管, E 爲 MiCa 片之窗孔, 可以透視坩堝中物質之變化。全爐之外有水套 R, S 爲水之入口, T 爲其出口。

電爐之長處在能得比燃燒燃料所不能得之熱度。炭、煤、焦炭、石油、煤氣等燃燒後之最高熱度, 乃在 1800°C (3272°F) 以下。氬氣吹管之熱度, 亦不過如是。若弧光電爐之熱度, 則尋常在 2000°C (3630°F) 至 3500°C (6330°F)。阻力電爐之最高熱度若至 3500°C (6330°F) 時, 則炭電極軟化, 至 3700°C (6700°F) 則炭極揮發, 且種種火爐生熱之效率, 亦以電爐爲最。

| | |
|----------------|--------|
| 製鋼坩堝之燃焦炭者 | 2—3% |
| 製鋼坩堝之燃煤氣者(迴熱式) | 15—20% |
| 倒熔爐之燃煤者 | 10—20% |
| 迴熱製鋼開爐之燃煤氣者 | 20—30% |
| 鼓風爐之燃煤者 | 30—50% |
| 電爐 | 50—90% |

今再列諸燃料之熱力比較, 以供參考:—

炭(燃至 CO_2) 每磅 14,580 B. T. U.

| | | |
|---------------------------------------|--------------|---------------|
| 炭(燃至 CO) | 每磅 | 4,374 |
| 一氯化炭 | 每磅 | 4 374 |
| 一氯化炭 | 每立方尺 | 344 |
| 氫氣 | 每磅 | 52,254 |
| 氫氣 | 每立方尺 | 293 5 |
| 沼氣 (CH ₄) | 每立方尺 | 966 |
| 一炭酮氣 (C ₂ H ₄) | 每立方尺 | 1 627 |
| 木 | 每磅 | 5 400 |
| 泥炭 | 每磅 | 5 400—7,200 |
| 木炭 | 每磅 | 12,500—13,500 |
| 焦炭 | 每磅 | 12 400—13 300 |
| 硬煤 | 每磅 | 11 500—13 500 |
| 軟煤 | 每磅 | 12 500—14,500 |
| 石油 | 每磅 | 17,000—20,000 |
| 天然氣 | 每立方尺 | 830—970 |
| 煤氣 | 每立方尺 | 550—650 |
| 水煤氣 | 每立方尺 | 250—320 |
| 發生煤氣 | 每立方尺 | 100—160 |
| 電力 | 每 K, W, 時 | 3,415 |
| 電力 | 每 E. H. P. 時 | 2 547 |
| 電力 | 每 E. H. P. 年 | 22,320,000 |

精製電爐之物料須能耐火,并不傳熱,通用者列表於下。

| | | |
|------------|------|--------------|
| 火泥磚(高嶺土加砂) | (熔於) | 1600—1730° C |
| 矽磚 | (熔於) | 1700 |
| 氯化矽 | (熔於) | 1750 |
| 鉛礦(不純之氯化鉛) | (熔於) | 1820 |

| | | |
|-----|-------|------|
| 氯化鋁 | (熔於) | 2010 |
| 石灰 | (熔於) | 2050 |
| 鉻磚 | (熔於) | 2050 |
| 鉻礦 | (熔於) | 2180 |
| 鎂磚 | (熔於) | 2150 |
| 氯化鎂 | (熔於) | 2200 |
| 炭剛石 | (分解於) | 2200 |
| 炭 | (揮發於) | 3600 |

今更列其傳熱度及抵熱度與傳電體銅鐵并電極用炭之比較。但傳熱度及抵熱度以熱度高低而有不同故下列者為在指定熱度時之數(由炭剛石磚以至鋁礦磚均用為構造電爐之物料)

| | 在熱度 °C 時 | 傳熱度 | 抵熱度 |
|--------------|-----------|--------|-------|
| 銅 | 100—837 | 0.88 | 0.27 |
| 鐵 | 100—1,245 | 0.18 | 1.30 |
| 筆炭 | 100—900 | 0.29 | 0.82 |
| 非晶炭 | 100—940 | 0.127 | 1.9 |
| 筆炭泥磚 | 300—600 | 0.024 | 10.0 |
| 炭剛石磚 | 200—600 | 0.023 | 10.4 |
| 鈦磚 | 200—900 | 0.0071 | 34.0 |
| 鉻磚 | 150—1,000 | 0.0057 | 42.0 |
| 鋁剛石磚 | ———— | 0.004 | 69.0 |
| 鋁礦磚 | 170—1,100 | 0.0033 | 72.0 |
| 火磚 | 0—1,300 | 0.0031 | 77.0 |
| 矽磚 | 150—1,000 | 0.0031 | 77.0 |
| 構房磚 | 100—1,000 | 0.0023 | 100.0 |
| Kieselguhr 磚 | 100—900 | 0.0018 | 133.0 |

| | | | |
|--------------|-------|----------|-------|
| 石棉 | 600 | 0.000,57 | 422.0 |
| Infusorial 土 | 350 | 0.000,22 | 1 090 |
| Lava | 0—100 | 0.000,08 | |

阻力電爐所用之阻電物，不應為太不能傳電之物，亦不應為太易傳電之物。今列諸物之抵電度如下（特別阻電物之電爐均用各種炭粒）。

| | 冷時之抵電度 | 熱時之抵電度 | 熱時之熱度 |
|-----------------|--------------|-----------|--------------|
| 銅 | 0.000,001,67 | 0.000,008 | 1,000° C |
| 鋁 | 0.000,0028 | 0.000,008 | 500° C |
| 鎳 | 0.000,0070 | ————— | ————— |
| 黃銅 | 0.000,0074 | ————— | ————— |
| 鐵 | 0.000,015 | 0.000,13 | 100—2000° C |
| 鉑 | 0.000,011 | ————— | ————— |
| 鉛 | 0.000,019 | 0.000,124 | 860° C |
| 德銀 | 0.000,036 | 0.000,041 | 500° C |
| 鎳鉻銓 | 0.000,100 | 0.000,144 | 1000° C |
| 筆炭 | 0.000,86 | 0.000,69 | 100—2000° C |
| 炭 | 0.0046 | 0.0036 | 100—2000° C |
| 晶化焦炭(1/4"粒) | 0.7 | 0.5 | 紅熱 |
| 炭 (1/8"粒) (15) | | 2.8 | 1000—2000° C |
| 焦炭 (1/2") (5) | | (2) | 1000° C |
| 焦炭 (1/16") (10) | | (7) | 500° C |
| 火磚 | ∞ | 20—60 | 1 550° C |

電極可為炭、筆炭、鐵及銅。惟尋常皆用筆炭及炭，因其可以傳電而能耐高熱。筆炭比炭尤能抵禦氧化。

電爐參考書

- (1) Stansfield—Electric Furnaces
- (2) Moisson—Electric Furnaces
- (3) Wright, J—Electric Furnaces and its Applications
- (4) Minet, A—Les Fours électriques et leur Applications
- (5) Borches—Solomon—Electric Furnaces
- (6) Pring, J. N.—The Electric Arc in Chemical Industry
- (7) Borchers—Electric Smelting and Refining
- (8) Rodenhauser and Schoenawa—Elektrische Ofen in der Eisen
Industrie
- (9) Canadian Reports on Experiments Made at Sault Ste. Marie
- (10) Report of the Canadian Commission of Electrothermic Processes.

第二章 炭、矽、鋁、硫、磷之電爐產物

炭剛石 (Carborundum)

炭剛石爲晶狀碳化矽之商名。Cowles 兄弟始發明於 1885, Moissan 又發明於 1891 年, 同年 E. G. Archescn, 以泥與炭在電爐中熱之, 亦偶然發明。1893 年, 卽組織 Carborundum Co 於美國 Pennsylvania 省之 Monongahela, 實行大宗製造, 每年可出七法噸。1895 年該公司改在紐約省 Niagara Falls 構造較大電爐。至今共用廿一電爐, 每電爐費電 2000 H. P. 每年可出七千噸。坎拿大之 Chippawa, 在歐洲法國之 La Bathie, 德國之 Iserholu, 及 Dusseldorf-Reisholz, 奧國之 Prague, Bohemia 之 Benateck, Turin 之 Bodio 均有炭剛石工廠。

電爐爲阻電式電爐之最大者, 消耗 2000—3000 H. P. 每爐長三十尺, 闊十二尺, 深十尺, 如圖 116 及 117 兩端之牆爲三合土, 電極在焉, 其兩邊 S S, 則以火磚置於鉄架上而成, 電極之末端則以水管環流而冷却之。電阻心 C, 乃裝置於原料 M m 之中間, 爲長圓形, 直徑約三尺, 卽尙未全變爲黑炭之焦炭也。其兩端以一層壓緊之細炭 K 與電極 E 相連, 電極則爲炭棒所成, 以厚銅片 P 令其接續於電繩而通電。

原料 爲淨砂 (99.5% SiO_2), 焦炭, 鋸屑及食鹽之混合物, 其成分如下。

| | |
|----|--------|
| 淨砂 | 52.2 分 |
| 焦炭 | 35.2 分 |
| 鋸屑 | 10.6 分 |
| 食鹽 | 1.8 分 |

鋸屑乃用以使原料疏鬆, 庶發生氯化炭之氣, 易於逃出, 食鹽則用以使其與雜質金屬化合而爲可以揮發之氯化物, 庶所製出之

炭剛石，可以更為純淨。

所用電流為交電流，約通過三十六小時，初用電壓 230 volts，電流 6000 amp。俟生化學反應後，則阻力減少，70 volts 已足，而電流則加增為 20,000 amps。發生之一氧化碳(CO)則由爐頂及邊上昇燃燒而現藍色火燄。

電爐中之化學作用，甚為複雜，其主要之反應，可以下式表之：—



電流停止後，將電爐打開，則見附于中心一層為墨炭，然後為二十寸厚之晶狀炭剛石，其近於心之結晶體較大，其外則為一層炭剛火砂 (Carborundun firesand)，為非晶狀之炭剛砂，其色較白，殆為矽化炭砂 (Siloxicon) 及未結晶炭化砂之混合物，最外則為未受變化之原料。

製造炭剛石時之熱度節制，頗為重要。據 Tucker, Lampen, Gillett, 及 Saunders (1906—1912) 諸氏之研究，在 $1840 \pm 30^\circ C$ ，則成晶狀之物，至 $2240 \pm 5^\circ C$ 時，炭剛結晶分解而為墨炭。墨炭之附着于熱度最高之心者，有晶狀之形態，可知其由炭剛石分解而成。炭剛火砂則成於 $1600^\circ \pm 50^\circ C$ ，至 $1840 \pm 30^\circ C$ 時，則分解而為晶狀炭剛石。每次可出九噸炭剛石，取而搗碎，以硫酸洗之，而除去其雜物。

炭剛石之性質及用途。炭剛石為六角而有光澤之結晶，若純淨之炭化砂，應為無色。普通製造者，其色油黃至灰綠或藍黑色。其晶體有雙折光性 (double refractory)，兩次之折光指數 (Indices of Refraction) 均大於金剛石之折光指數。比重為 3.123，可傳熱與電。其硬度為 9.5，略次於金剛石之硬度 (10)，甚難熔軟，而甚耐化學變化。若熱至 $2240^\circ C$ 亦不熔解，惟分解為砂與墨炭。若熱至紅熱於

氯氣或空氣中，則外面漸漸變為氯化炭 CO_2 及氯化矽 (SiO_2)。酸類不能侵蝕，惟濃磷酸可在 230° 時分解之。熔解之苛性鈉分解之為碳酸物與矽酸物。氯氣漸漸分解之於 600°C 至 1200°C 時，則分解甚速，其傳熱度頗高而膨脹度則頗低。

Acheson 製之炭剛石成分如下：—

| | |
|-------|--------|
| 矽 | 64.93% |
| 炭及氯 | 33.26% |
| 揮發物 | 1.36% |
| 鋁 | 0.25% |
| 鈣、鎂及鐵 | 微踪 |
| | <hr/> |
| | 99.80% |

以硫酸及苛性鈉洗煉之後，則其成分變為：—

| | |
|---|--------|
| 矽 | 69.10% |
| 炭 | 30.20% |
| Al_2O_3 & Fe_2O_3 | 0.49% |
| CaO | 0.15% |
| | <hr/> |
| | 99.94% |

故炭剛石中之雜質乃在 1% 之下。

炭剛石之用途甚廣，其主要者，乃以為磨擦料 (abrasive) 以其細末與膠質如黏泥者和之，模成磨石 (Grind-Stone) 及磨輪 (Grinding Wheel)，壓之而復熱之，多用以磨擦金屬磁器、大理石、花崗石、木、玻璃、皮革、寶石等，亦用以磨穀類而去其殼。炭剛火砂與矽酸鈉或火泥膠之用，為煉製黃銅、鋁及錳等金屬火爐之耐火磚。製磨擦料所餘之殘屑，則用以代替矽鐵合金 (ferro-silican) 而供煉鋼時，炭與矽之原料。無線電接受器中，亦用炭剛石結晶體。

Niagara Fall 之 Carborundun Co. 每年出 5000 法噸而

Chippawa 之 Norfon Wheel Co, 每年出 2000 噸, 惟其名爲 Crystolon.

在 Canon Diablo Meteorite 曾發現天然之炭剛石, 名爲 Moissanite

矽化炭剛石

(Silundum)

Archeson 及 Bolling, 以矽及焦炭之末製成耐火物件如坩堝管筒等, 在製炭剛石之電爐中熱之, 或以墨炭製成各型, 而在製炭剛石之電爐中使受矽之蒸氣, 則製件之外面有一層炭剛石與矽之混合物附着, 以致堅硬而有耐性, 在高熱時亦能傳電, 此種 Silundum 之物, 可耐 1600° C 之熱而不致結晶, 其傳力比炭大六倍, 若欲使 Silundum 之質鬆則可以牛膠與炭剛石之末與炭共熱之, 而熱於炭剛石之電爐, 則其中之炭與矽之蒸氣化合而膠質被揮發, 如此可調劑疎鬆之度。

Silundum 生成之反應爲 $\text{SiO}_2 + 3\text{C} \rightarrow \text{SiC} + 2\text{CO}$

及 $\text{SiO}_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{Si} + 2\text{CO}$

氟化矽炭

(Siloxicon)

製成炭剛石時, 在熱度較低之一層所得者爲非結晶體, 乃氟化矽炭, 其成分殆爲 $\text{Si}_2\text{C}_2\text{O}$ 或爲 $\text{Si}_2\text{C}_2\text{O}$ 至 $\text{Si}_6\text{C}_6\text{O}$ 之混合物, 據精確分析, 則其爲 71% $\text{Si}_2\text{C}_2\text{O}$, 11% SiCO_3 , 10% 墨炭, 6% 炭剛石, 1% 鐵等之混合物, 但其是否爲氟化物, 尚不能決定, 或者炭剛石有兩種, 一爲晶狀, 一爲非晶狀, 而 Siloxicon 者實炭化矽之非晶狀物, 並不含氟氣, 亦未可知。

Archeson, 始在 1903 年以一分碎焦炭, 二分矽與鋸屑共熱於與製炭剛石相類之電爐, 惟此電爐中有數條電阻心, 如圖 118.

及 119，使爐中熱度分配均勻，故製出之物為灰綠色而不結晶之 Siloxicon，雜以少量之墨炭與炭剛石，其比重為 2.52，最能耐火，不受化學變化，且不溶解於熔煉之鐵，其生成之熱度為 1600°C ，至 1840° 時，則分解而為晶狀炭化矽，與一氯化炭。

Siloxicon 乃以製坩堝、氣爐、火磚、磚裡之用，為 International graphite Co 所製造，用途尙未擴充，故出產亦不甚多。

一氯化矽 (Monox) (Potter, 英國專利權 26, 788, 1905; Tone, 美國專利權 993913, 1911)

Manox 為一種一氯化矽 (silicon monoxide) SiO ，法以矽與炭共熱於阻電爐或真空電爐中而閉塞之（如圖 120）惟導出所發生之一氯化炭帶有一氯化矽之塵灰，須在無空氣之室採集之，為極細之粉，淡褐色，其真實比重為 2.24，Monox 甚佔容積，若非壓縮之，則每立尺只秤重二磅半，在空氣中燃燒為二氧化矽，水亦能漸漸氯化之，Monox 殆為矽、一氯化矽與二氧化矽之混合物，可用以為鐵架油漆之顏料，但現在已停工製造矣。

一氯化矽生成之反應為 $\text{SiO}^2 + \text{C} \rightarrow \text{CO} + \text{SiO}$ ，惟 SiO 易分解為 Si 及 SiO_2 ，故 Monox 之中不免有極細之矽與二氧化矽，如反應 $2\text{SiO} \rightarrow \text{Si} + \text{SiO}_2$ 及 $\text{SiO} + \text{C} \rightarrow \text{Si} + \text{CO}$ 。

矽 (Silicon)

晶狀矽為 Carborundun Co 所製造 (Tone, 美國專利權 745122, 833427, 842273, 869276) 以石英或矽 (SiO_2) 與焦炭之混合物，在電爐中熱而得。



所用電爐 F 為火磚所構 (圖 121) 內以炭裡之有炭電極 E, E 二條通電後分出之矽 S 沉於爐底，可由下口 (01) 流出，上口 (02) 則令渣滓流出，每電爐須 1200—1500 H. P.

晶狀矽之由電爐製得者爲易碎之物有銀灰光輝比重爲 2.5—2.6 比硬爲 6 其熔度乃在 1430 °C 以上可以傳熱阻電度比炭大多倍除氫氟酸(HF)外其餘酸類在尋常溫度均不侵蝕之但鹼類易與化合其純度爲 90—97% 有雜質如鋁炭及鐵等

矽之主要用途乃代替鐵矽合金以供煉鋼之需製造低炭之鐵合金 (Low Carbon ferro-alloys) 如鐵鈮及鐵鉻合金 (ferro-Vanadium and ferro-Chromium) 等因矽之氯化熱較大故所生之氯化物爲固體鋅礦之雜以鐵及鉛者可用矽爲還原劑鑄矽可以製管、皿等及他種物件因其富耐酸性故在化學工業之用途甚大。筆炭 (graphite)

筆炭俗稱黑鉛 (plumbago or black lead) 爲一種鱗狀晶體之礦物故又名石墨用以製筆寫畫故今名筆炭其色似黑絨軟而滑比重爲 2.25—2.35 含炭 75—92% 其主要雜質爲鐵、鉛、矽及鈣之氯化物天然石墨有晶狀與非晶狀兩種。煉鐵之鼓風爐渣滓中亦常現晶狀墨炭名爲 Kish

筆炭爲美國 International Acheson graphite company 所製造 (美國專利權 542982, 1895; 568323, 1896; 617979, 1899; 645285, 1900; 702758, 1902; 711103, 1903) 炭剛石在 2240 °C 時即分解爲矽與炭而炭之結晶猶具炭剛石之形骸而矽與其他雜物則揮發於高熱故初以爲須先使炭變爲炭化矽而後高熱分解之但若矽物減少亦能使炭變爲筆炭故後始知矽物之作用乃爲媒觸劑他種氯化物如 Al_2O_3 , Fe_2O_3 , B_2O_3 , CaO 亦可採用但若將非晶狀之炭熱至 3000 °C 而不加氯化物亦能變爲晶筆炭例如以石油焦炭可以變爲筆炭而不用氯化物各種異狀體之炭在高熱時均可變爲筆炭

製造筆炭乃用一種電阻爐 (如圖 122,) 與製炭剛石相似者

爐之底面 B 以火磚架之內鋪一層耐火物，即用火砂兩端之牆 A 為磚所壘，有炭之電極 (E) 通過之，其邊牆 D 則可移動，中心 C 比製炭剛石電爐之中心為細，置後，則以原料 H 裝入，而上面以一層火砂 K 鋪之，原料則以所需筆炭之純否為殊，通常用硬煤之含 10% 灰分者，灰分為矽、鐵及鋁之氯化物，故足以供媒觸劑之用，若須最純之墨炭，則用石油焦炭與焦炭之混合物，而加 2—5% 氯化鐵，熱度高時，則氯化物被還原，而鐵等揮發而出，焦炭因之變為筆炭。

電爐長三十尺，闊十二寸，深十八寸，每爐須 1000 H P，起首時以 220 Volts 電壓，通過 3000 amp 電流，但阻力漸減，最後所須之電壓為 80 Volts，可通電 9000 amps，共須 20 至 24 時，冷後拆開搗碎。

如是製成之筆炭，雜有 1—2% 非晶狀炭，與 0.2 至 10% 灰分。

全世界之天然筆炭出產為 100,000 噸，其三分之一，乃來自印度與錫蘭，電製筆炭之出產，每年當在三四千噸也。

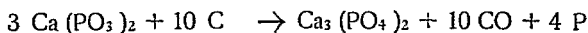
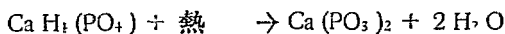
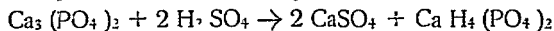
筆炭乃用以製電極、電池填充物、電極炭刷、耐火坩堝、飯瓶、鉛筆等，亦可用以製油漆，以供塗鐵之用，製電版時亦用之，與油相和，或不用油，可為機器潤滑劑，若加丹寧酸 (gallotannic acid) 溶液於墨炭，則墨炭之極細粉末，能永遠懸掛於油或水，而不沉下，所謂 Aquadag 及 oildag 者是也，“dag” 及代表 “deflocculated acheson graphite”。

若欲製炭模型，如電極、坩堝等，可以 97% 焦炭 3% Fe_2O_3 與少量之水、紅糖漿或煤膏（用為膠物）之混合物，而壓成欲製之型，橫置於電爐中，如圖 123 之 G，再以焦炭粒 H 周圍之，使各型互相隔別，爐頂則以一層砂與炭之混合物 K 鋪之，通電後，熱度

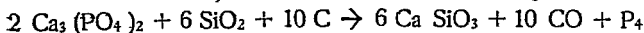
1901) 其在紐約 Penn Yan 所用之電爐，如圖 127—128 高 12.5 meters 底面之圓徑為 4.87 meters 至高 3.63 meters 時，則圓徑減少為 2.5 meters 再高 4.87 meters 更減少至頂焉。電極四條 (E) 乃在底端，相距各九十度，每相對之極為同性電極，以交流電通過之。電極間以傳電之炭實之，即用為阻電物。炭由頂 F 裝下，而硫則由牆邊 J 及 H 而入，硫被熱熔解，則流至電極，落於爐底 S，其熱度乃足與炭化合而為重硫化炭之蒸氣，上昇至頂而由 D 領入冷却器。電爐之構造甚為閉密，故無漏氣之虞。計每日出三千餘 Kg，須耗電力 220 H. P. 電爐可以繼續工作，每兩年只須停工一次，以便修理。 (硫熔於 115°C，沸於 445°C，炭之熱度為 800—1000°C)

磷 (Phosphorus)

磷之化合物，如磷酸鈣者，乃存在于礦物及骨中，惟欲製成磷，則頗感困難。舊法用硫酸與炭分解，效率甚低，可以下式表之。



Wohler 改良之法，乃以砂與炭及磷酸鈣共熱之。



此法所須之熱度甚高，直至 1899 年 Readman 始用電爐 (美國專利權 147943) 大宗製造，則始於 Allbright and Wilson, Niagara Fall. 1897 至今則大半之磷，均由電爐製出。

Readman—Parker 電爐 (圖 129) 有兩種電極 C₁ 及 C₂ 先以電通過電極 C₂ C₂ 俟電爐中之原料熱後，即將此可移動之 C₂ C₂ 抽去，再通電於電極 C₁ C₁ 而得弧光橫貫之。所用原料為 100 分磷酸鈣與 50 分砂及 50 分木炭之混合物，由漏斗 a 裝入。

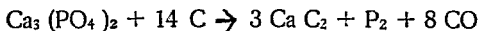
所生之磷由 g 管導於銅器所盛之水中而凝結之若恐爐中之磷氯化可通過煤氣於爐以阻止之。

Electric Reduction Co. 所用電爐 (圖 130) 則以磷酸物炭及砂之混合物置於電爐之底 E, 混合物之上則為一條橫穿炭電極壹對 B, B 之炭桿 D, 桿為有甚高阻電性之筆炭通電後則炭桿變為白熱而倒折其熱於原料之混合物足以分解之。

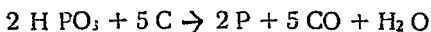
Compagnie Electrique du Phosphore, Billaudat et Cie (德國專利權 106498) 之法 (圖 131) 以由電爐 F 發生之蒸氣內含磷及一氯化炭通過爐頂一直管 a 而稍稍以空氣冷却之則所有固體塵灰為蒸氣所帶上者均被沉下再導蒸氣於一連直管冷却器 E, 使其溫度為 50 °C 則被磷凝結於器底 D 而採集之其未盡凝結之磷與一氯化炭則由 f 以通過於硫酸銅之溶液所成之磷化銅則用為製造磷白銅 (Phosphor bronze)。

電爐之熱度為 1300—1450 °C 爐中之渣滓尚有些不能分解之磷化鐵或 Silico-Phosphoric acid

磷亦可以炭與磷酸物在電爐而得不必用砂惟不甚純耳但同時有炭化鈣生出 :-



以磷酸與炭共熱之至 650—850 °C 產率較大 :-



或以氟化磷 (P_2O_3 及 P_2O_5) 在電爐中以炭還原之而得磷又或以鋅或鋁為還原劑與磷酸或磷酸鹽及砂共熱之而得。

黃磷或白磷為蠟狀固體熔於 44.4 °C 而沸於 287 °C 比重為 1.83 不溶解於水惟能溶解於重硫化炭并稍溶於酒精及淚液在黑暗中放出磷光若為細粉在空氣中則自行燃燒白磷甚毒吸其氣則生疽於頸。

最高之處爲周圍形狀之焦炭故形狀即變爲筆炭最通行者爲如法所製之電極筆炭電極約雜以 0.1—0.2% 非晶狀炭與 0.1—0.5% 灰分其 Specific resistance 每 c. c. 爲 0.0008 Ohms, 只有非晶狀炭之四分之一且耐熱度之變遷而不易裂破又能耐化學作用故多用於電氣化學及電氣冶金工業如製造炭化鈣銹之合金, 煉鐵, 鋅及鎳, 并電解氯化鈣, 氟化鈣, 製溴, 氯, 苛性鹼, 漂白液, 氰化製金及鋁等電氣工業爲最廣用之陽極, 惟用於有氮氣發生之電極而且高熱者則漸被侵蝕因筆炭能氯化於 640°C

鋁剛石 (Alundum)

鋁剛石 爲熔過氯化鋁之商名 (在 Rheinfelden 所製者則名爲 Diamantin) 爲美國 Norton Wheel Co 所製造 (美國專利權 659926, 1900; 775654, 1904;) 乃以燒過之 Bauxite 礦物在 500, H. P. 之弧電爐熱之而使其熔物於三四時間漸漸冷却 Pettigrew 及 Gerbel-Strover 電爐 (英國專利權 17544, 1911) 以 bauxite 置於 C, 其周圍爲真空套 V V 之外則以非傳熱物包之電極 E 乃密插於 C, P 則爲抽氣器 (圖 124)

Alundum 之硬度在 9 以上比重爲 3.93—4.00 有兩種白者之熔點爲 2050—2100°C, 紅棕色者則熔於 2000—2050° 白者含 99% Al_2O_3 , 而棕者則 93% 其雜質爲鐵, 矽及鈦之氯化物用以爲磨擦物如磨輪之類天然之氯化鋁亦有晶狀而具硬性者名爲 Corundum 若 emery 則只有 50% Corundum

尙有由 Thermite Welding 所得之副產物名爲 Corubin 者亦屬此類 Electrite 及 Carbo-corundum 之硬度乃在電製 Corundum 與 emery 之間惟其製造之法則守秘密而天然 Corundum 之硬度則比電製者爲低

熔過砂 (Fused Silica)

砂及石英可在電爐中熔之，用製種種器皿如管坩堝、盤碟等及用於工業上與科學上器械與儀器之製造。熔過砂不易因熱而膨脹，故可忽冷熱而不致破裂。其膨脹係數只及玻璃之二十分之一。今比較其長度膨脹係數如左：

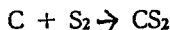
| | |
|-------------------|--------------|
| 石英 (Quartz) | 0.000,007,81 |
| 石晶 (Rock crystal) | 0.000,014,19 |
| 玻璃 | 0.000,008,83 |
| 細瓷 | 0.000,003,14 |
| 熔過砂 | 0.000,000,59 |

熔過砂并為耐火物。其熔點為 1630 °C，但不至 1750 °C 以上不熔。為液用氟氫氣吹管所熔煉之砂，如透明之玻璃。其在電爐所製者，則為乳白色。所謂電礮 (Electroquartz) 者即是。Bottomly-Paget 所用之電爐，如圖 125。爐為一鐵箱，裝置電極 E E，連接兩極者有筆炭桿，用為阻電物。桿之周圍則實以砂 (99.6—19.8% SiO₂)，以 15 Volts 電壓通過 1,000 amperes 電流，使砂熱至 1700—1750 °C，即行熔煉。熔煉之砂並不黏着於炭桿，因炭與一小部分砂砂化合而生出 CO 氣之故。

玻璃 (glass)

製造玻璃亦有電爐者。有 Becker 及 Voelker 兩種電爐。在電氣比煤氣更便宜之處，頗為通行。以原料之混合物由爐頂流下，經過電極之中間，即被熔煉為液，而至容儲處，有抵版以撇去所殘留之浮渣。製玻璃罐及玻璃板均有用電爐者（如圖 126）。

重硫化炭 (Carbon Bisulfide)



重硫化炭，乃以炭與硫共熱之而得。用為除菌殺蟲劑及溶劑。1899 年，Taylor 始用電爐製造（美國專利權 688364, 1899 +

紅磷又名爲 amorphous phosphorus，但爲六角晶體，若以白磷受光，則變爲紅磷。可以白磷在真空中熱至三百度，或加微跡之碘，可在較低溫度變爲紅磷。大宗製造時，乃以白磷置於一磁瓶瓶外，爲鑄鐵瓶，兩瓶之中間則盛以砂，再以全器置於砂皿之上而熱至 230—250 °C 共八日之久，則大部之白磷變爲紅磷。若欲分別之，可以其混合物在水中磨之，然後與氯化鈣之溶液（比重 1.9）混合。白磷在 50 °C，即熔較輕（比重 1.83—1.84）而浮於上，紅磷較重（比重 2.1）則沉於底。紅磷與白磷并以重硫化炭分別之，因紅磷不能溶解也。

若以白磷與鉛在閉塞管中熱至 800 °C，然後置於醋酸鉛與醋酸之混液而電解之，則鉛被溶解而得黑磷，比重爲 2.31—2.33，比紅磷更爲穩固，在空氣中氧化甚慢。

若以紅磷與微量之碘共熱於真空至 280 °C，則變爲 pyromorphic phosphorus，比紅磷更爲穩固。

若以紅磷熱至 725 °C，則變爲紫磷，比重爲 2.27。

若以磷之溶液與少量三溴化磷（Phosphorus tribromide）用爲媒觸劑而熱至 175 °C，則得赤磷沉下，爲非晶狀，與水沸之而洗去三溴化磷，赤磷之穩固有如紅磷，惟較易與化合物生作用，故多用以製造安全火柴，赤磷亦可以白磷溶解於 benzene 或 Napht-halene，另加 0.25—0.5% 碘而熱至 120 °C 數時。

第三章 炭化鈣及其誘導物

炭化鈣 (Calcium Carbide) Ca C_2

炭化鈣乃以石灰與炭在電爐中熱之而成：—

炭化鈣工業始於 1895 年。



所需之熱度為 2000—3600°C。原料為新燒之石灰與硬煤或焦炭之含灰分在 5% 以下者。原料須無磷、硫及砷。不然則由炭化鈣製成之 Acetylene，燃料氣易於爆炸。

電爐之在挪威 Alby United Carbide Factories at Odda 者為 Alby 電爐如圖 132，爐為鐵製，內裡以炭而底面有輪一電極鑲於爐底，為鋼製而內實以墨炭。其他電極則為由屋頂掛下之炭條製成之後，以刺在爐邊鑽去孔塞而令熔煉之炭化鈣流出，故稱為刺流 (Tapping) 電爐。此工廠共有十二電爐，每爐須 1800 H. P. 現正增加電流為 28000 Amps，電壓為 50 Volts。每爐每日可出 7—8 噸，每噸炭化鈣須 2000 磅石灰及 1300 磅硬煤。圖 133，亦為刺流電爐。B 為電爐，E 為頂電極，C 為底電極，D 為原料，F 為製成之炭化鈣由 B 刺孔流出。

Union Carbide, Company 之在 Niagara Falls 及 Sault Sainte Marie 工廠用 Horry 電爐如圖 134，爐為旋轉式有一橫行旋轉輪，為鐵製，八尺直徑而三尺寬，沿輪之內邊有兩尺深空處，原料即置其中，而電極 E E 則置於裝料處。每日旋轉一週至電極 (C) 時，則受電力而生成，合旋至他邊，則所成之物漸漸冷卻，而後卸出 (D) 故稱為錠條 (Ingot) 電爐。電爐須 500 H. P. 電流為 3500 Amps，電壓為 110 Volts。

炭化鈣多用電弧電爐亦可用阻電電爐製成，圖 135 為 Gin 及 Leleux 電爐。B B 為電爐，有炭極 E E 在兩端，即為爐底。

之一部分爐之上部乃以空牆分爲 A A A 數隔，裝入原料，電流通過熔煉之炭化鈣，發生電熱，CO 氣上昇，遇由 a 而入之空氣，即在牆之空處燃燒，燃燒物由 b 而出。

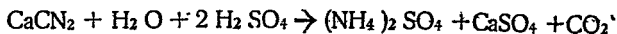
直流及交流均可用以製造炭化鈣。歐洲新用三相交流之電流，最大者須 10,000 馬力。圖 136 爲炭化鈣大製造廠之裝置。有三個電極，以通三相電流。爐以炭裡之，惟不用爲電極，乃刺流式電爐。因所成之渣滓固結於刺口甚堅，頗不易刺開，故用一電極 A 通入此口，由 K 通入電流，使近流之物常時熔煉，不致固結甚堅。T 爲變壓器，三相電流經過變壓器後，乃由 K 繩而通於電極。V 爲風扇，用以使變壓器涼而不熱。W 爲電動機，用以提高或放下電極。

炭化鈣爲 80—85% 雜物多爲鈣與鐵及炭。

純淨之 CaC_2 爲無色透明結晶體，尋常商品則爲灰色或棕色，稱爲電石。其比重爲 2.22。不能熔解於所有已知之溶劑。在 1500°C 時則被分解。若使與水化合，則發生 Acetylene Gas，用爲燃料之需：—



在 1200° 時與氰氣化合而成 Calcium Cyanamide，乃用以爲肥料及製造硫酸銨：—



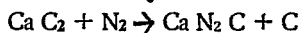
世界製造炭化鈣之大工廠如下：

美國 Niagara Falls, Sault Sainte Marie, 奧國 Sebnico, Méraui, 法國 Notre Dame de Briancon, 意國 Callestata, Ascòdi, Papigò, 挪威 Odda, 瑞士 Viège, Bosnia 之 Jajce

1910—11 之出產(用爲製肥料者不計)

| | | | |
|------|----------|---------|-------|
| 瑞典挪威 | 52,000 噸 | 奧國 | 22500 |
| 美國 | 50,000 | 西班牙、葡萄牙 | 18000 |
| 法國 | 32,000 | 坎拿大 | 12000 |
| 瑞士 | 30,000 | 德國 | 7000 |
| 意國 | 28,000 | 英國 | 2000 |

Cyanamide (Nitrolime) $\text{Ca N}_2 \text{C}$ 爲 Rothe 與 Freudenberg 所發明大宗製造始於 1906 法以炭化鈣搗碎成粉置於長圓電爐爐中有炭極通電以熱之至 800°C 以少壓力通入氧氣則被吸收而生變化：—



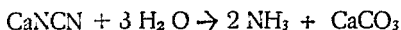
$\text{Ca} = \text{N} - \text{N} = \text{C}$ 爲 $\text{Ca N}_2 \text{C}$ 之分子構造式
或直接由石灰與焦炭



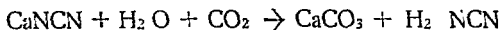
此爲生熱反應熱度漸漸增高若至 1400°C 則被分解爲氮與炭化鈣故使爐中之熱度至其化合之熱度時即將電流停止因反應所發生之熱足使其繼續化合也約須五十點鐘而後化合完全即爲 Nitrolime 內含 20—22% N 即爲 57—63% $\text{Ca N}_2 \text{C}$, 20% 石灰 (CaO), 14% 墨炭 7—8% SiO_2 , $\text{Fe}_2 \text{O}_3$ 及 $\text{Al}_2 \text{O}_3$ 惟不應有 CaC_2 上文所述爲在 Odda 之 Nitrogen Products Co 所用

在 Westerregelu 及 Piau d' Orta 等處所用之法則異以搗碎之原料置於與製煤氣相似之爐 B B, 如圖 137 爐外有燒煤之爐熱之至 $800^\circ - 1000^\circ \text{C}$ 而氮氣通於爐使爲炭化鈣所吸收而爲 Cyanamide 可加氯化鈣或氟化鈣於炭化鈣而使其反應之熱度減低至 $700^\circ - 900^\circ \text{C}$ 所用之氮氣乃以空氣經過熱銅 A, 庶銅與空氣中之氮化合爲氮化銅而得氮氣銅可以水煤氣通過氮化銅而回復之或由分級蒸溜液態空氣而得氮氣

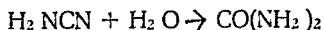
製造 Nitrolime 之工廠現已散佈於挪威、意大利、奧地利、匈牙利、瑞士、美國、印度及日本諸國。在挪威之 Odda, Hardanger Fjord 者爲其中之最大者，約須 80 000 H. P. 每年出 88 000 噸 Cyanamide 之工業雖始於 1907，至今全世界出產當在二十五萬噸以上。在 Alby 之 Alby United Carbide Co. 與 Nitrogen Products and Carbide Co. Ltd 合併而建築新工廠在 Norway 之 Aura Toke, 及 Blekestad-Bratland 等處之水力，共可得 600,000 H. P. 現在用其六分之一爲製 200 000 噸 Calcium Cyanamide。在 Iceland 之 Detti-Foss 之水力，可得 400 000 H. P. 現亦正利用之爲製造此種肥料之用。The Nitrogen Products and Carbide Co. 所有之水力，若全用之，每年可出 2,000,000 噸 Calcium Cyanamide。若以其 20% Nitrogen 計算，則與智利所出之天然硝化物 (Chili Saltpeter) 產額相等。Calcium Cyanamide 之主要用途爲供植物肥料。其在泥中，受一種微生物之變化而分出氮氣。



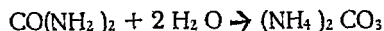
惟其變化並不如是之單簡。CaNCN 爲 CO_2 及 H_2O 所侵蝕而放出 H_2NCN



Cyanamide 乃變而爲尿素



再被微菌醱酵 (bacterial fermentation) 而爲碳酸銨，爲植物所吸收。



或再被硝化微菌 (Nitrifying bacteria) 氯化而爲硝酸及亞硝酸物，以供植物採取。

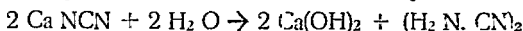
尋常應用爲肥料時，乃以之與鉀鹽或 Bessemer 煉剛爐之渣滓混合，每畝田約用 150 磅 Calcium cyanamide 與 100—125 磅之鉀鹽。

Cyanamide 亦用以製氧化物，以之與水汽化合，則得氨，如圖 138 B 爲層塔內置 Cyanamide，過熱水蒸氣由 A 而入，即分解之而發出氨氣，以硫酸或硝酸液吸收之。



若氯化之，可爲硝酸及硝酸物。

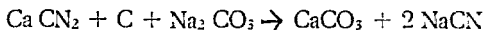
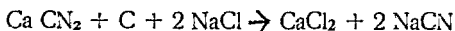
若用熱水與 Ca NCN 化合，則得 dicyandiamide 以爲製造有機染料之用，或以之加於炸藥而稍殺其高熱。



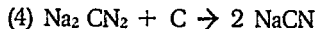
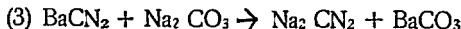
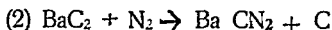
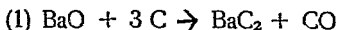
“ferrodur” 乃用以 Case hardening 及 tempering 鋼鐵含有 Nitrolime。

氰化物

Nitrolim 爲 Calcium cyanamide 與炭之混合物，若以之與食鹽或碳酸鈉共熔之，則 90—95 之 Cyanamide 變爲氰化鈉。

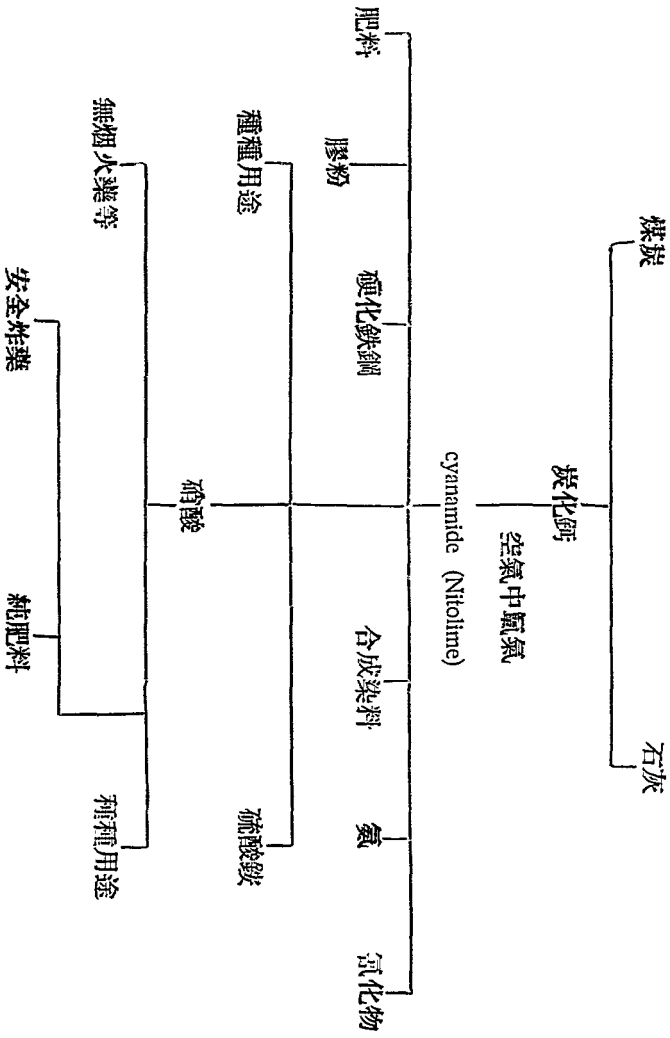


若以氰化鋇與炭共熱之 (Frank 與 C. J. 1895) 至 1400° C 則得炭化鋇，若以炭化鋇在 700° C 與氰氣化合，則大部分變爲 barium cyanamide BaN₂C，再與碳酸鈉及炭而熱之，則得 Cyanide



此法之前途，甚有希望，故類及之。

今將由煤、石灰及空氣所得之化合物，表示於下圖：—



炭化鈣參考書

- (1) Bingham—The Manufacture of Carbide of Calcium.
- (2) Gibbs, W. E.—Lighting by acetylene.
- (3) Annuaire International de l'acetylene.
- (4) Prank, E. J.—Cyanamid Manufacture, Chemistry and Uses.

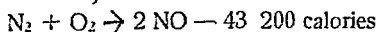
第四章

空氣中氮素之固定 (The fixation of Atmospheric Nitrogen)

空氣之五分之四爲氧氣，其餘五分之一爲氮氣。空氣中總計有 4,041,200,000,000 噸氮氣。在每方哩地上之氮氣，約爲 20,000,000 噸。設以之製爲硝酸或硝酸鹽時，則可供給全世界五十年間所須之肥料。而空氣中之氮氣，乃取之無禁用之不竭者也。

固定空氣中氮氣之法，可分爲四大類：一以電弧之高熱，而使空氣中氮氣與氧氣直接化合而爲氮化氧 (Nitric oxide)；一以氧氣與氫氣化合而爲氨 (ammonia)；一以炭化鈣與氮氣化合而爲 Calcium Cyanamide；一以炭酸物與炭及 N_2 共熱之而得氰化物。此四類法，可稱爲氮化法、氫化法及氰氨化法、氰化法。

(一) 氮化法(電弧法) 若以空氣高熱之，則氮氣與氧氣直接化合而成氮化氧 (NO)，



此爲可逆反應，且爲吸熱反應。熱度愈高，則 NO 生成之速率愈大。故欲由 N 及 O 製成 NO，須用 $3000^\circ - 10,000^\circ C$ 之熱度。若熱度變低，則 NO 漸漸分解，直至 $1500^\circ C$ 時復抵平衡而停止分解。設若由最高熱度，以最短之時間而冷卻至 $1000^\circ C$ ，則大部分之 NO 均未被分解。在此熱度時，每百分空氣，可得五分 NO。實際時，須用五千 Volts 之高壓交電弧。現在有工廠在挪威、瑞典、意大利、法國及美國。每 H. P. 年之電可出 $\frac{1}{2} - 1$ 噸之硝酸鹽。統計每年出產爲 200,000 噸左右。

(a) Bradley Lovejoy 電爐 (美國專利權 709867, 709868, 1902)

美國 The atmospheric Products Company 始在美國 Niagara Falls 試行大宗氮化空氣中之氮氣。所用機械爲 Bradley 及 Lovejoy 所計劃。器爲鐵製圓筒，如圖 139，五尺高，四尺直徑。其

中有一可以旋轉之柱軸 4 軸有輻 (radial arms 4) 數行每輻之末端乃以鉛包之有數行鉛絲由鉄筒之外而凸入於筒之內絲之向內一端則有鉑鈎 (platinum hook 1) 柱軸旋轉時其鉑輻之末端與鉑鈎之至短距離爲一 mm 柱軸爲一電極而鉑絲則爲他電極通電時有電弧成於鉑輻末端與鉑鈎之間因鉑輻旋轉而電弧亦伸長至四寸或六寸再行減去各電弧之成也乃係更迭繼續而非同時共計每秒鐘可成 6900 個電弧柱軸旋轉之速度爲每分鐘 500 週每個鉑絲有一感應盤環 (induction coil 12) 與之繹絡相連盤環爲十二寸長五寸直徑以甚細之線環繞之而浸於油中此感應盤環乃使電弧比無盤環時更爲延長所用電乃直流發電機 9 約有 8000 volts, 只須電流 0.75 amp 空氣流入圓筒每秒鐘爲 11.3 cu. m 由圓筒而出之氣則含有 2.5% 氯化氮製出一磅之酸約須 7 H. P. H. 故每 K. W. H. 可出 87 gm 此法之產率尙好惟因機械複雜而不耐久故該公司不能不於 1904 全行歇業

(b) Birkeland and Evde 電爐 (1902)

氮化法之首先成功爲工業者當推此法 1905 年始在挪威之 Nctodden, 利用大瀑布之便宜電力而創設工廠須用 40,000 H. P. 同年 Badische Anilin—und Soda—Fabrik 亦在挪威之 Christiansand 創設試製工廠後乃合併而爲 125000 H. P. 之工廠 (1911) 在 Nctodden 相近之 Rjukan Falls 至今 B. A. S. F. 公司賣其股分與法人而爲 French Scandinavian Co, 因其發明更便宜之氮化法也

電極爲兩個銅管 A 及 B, 如圖 140, 內有水流通 W, W' 以冷却之兩極之末端相隔約 8—10 mm 以每秒鐘 50 Cycle 之交流電在 5000 Volts 時通過之則有電弧橫貫兩極之間因欲使

弧焰展開，故有電磁 (electro-magnets) 兩個，N 及 S 與電極成正角，而吹開弧焰為多層輪狀，外向者約有 2 m 直徑，所用磁力每 cm^2 約有 4000—5000 lines。爐之外套為鐵製，以耐火磚裡之空氣由 A, A 而入，如圖 141 及 141 a 經過火磚之孔隙 B B 而火焰則成於 C, C 燃燒過之氣，則由 D 而出。火焰之熱度雖在 3500°C 以上，而爐牆之熱度，則只有 800°C ，因空氣流通之故也。由電爐所發出之氣，約為 $800^\circ - 1000^\circ\text{C}$ ，含有 1.5—2% NO 。1907 年，在 Notodden 之公司有 36 個電爐，每爐須 800 KW，每分鐘通入 26000—28000 liters 空氣，共用 40000 H. P. 之水電力。現今用再大之電爐，須 3000 K. W. 銅電極可用至 400—500 點鐘，而後修理。每 K. W. H. 可出 70 gm HNO_3 。故每 H. P. 每年可出 $\frac{1}{2}$ —1 噸硝酸鈣。

(c) Pauling 電爐 為 H and G. Pauling 所計劃 (1906) 乃初用於 Innsbruck, Tirol (1909) 之 Salpeter-säure-Industrie-gesellschaft 該公司在 1911 年共用廿四電爐，須電力 15000 H. P. 故電爐用 400 K. W. 電壓為 4000 volts。現在意國 Milan 之工廠用電力 10,000 H. P. 在法國 Roche-de-Dame 之工廠，亦用 15000 H. P. 惟其電爐較大。

A 及 B 電極如圖 142，彎屈之為 AAH 及 BKK 之 V 狀。電極之下端，有刀片 F, F 穿過 P, P 螺旋，乃用以調節刀片，使其密接或離開。其最密近處為 2—3 mm。電極為鐵管，內有水流通而冷却之。空氣由 C 管吹入。通交電流時，則電弧現於 F F 之最密近處。因熱空氣由下而上，而電弧則向上昇。在兩極間之空氣，乃被燃燒而成 NO ，約有 1.5%。刀片可耐二十時，而電極則可耐 200 時。每爐有兩電弧。每 K. W. H. 所出之 NO ，可製 60 gm HNO_3 。

(d) Schonherr 電爐

德國 The Badische Anilin und Sodafabrik of Ludwigshafen 在挪威所用之電爐爲 1905 年 Schönherr 及 Hessberger 所計劃。

凡交流電所發生之電弧甚不穩固若以空氣由螺狀之道通入而周圍之則可使交流之電弧亦甚穩固而無聲此電爐之構造即本此原理如圖 143, 鐵管 EE 爲一電極其下端有 AA 鐵棒凸入之用爲其他電極通電時在 AA 與 EE 之間有 23 尺長之電弧生成空氣則由 C 而入, D 管上昇復由 B 管下降由 EE 之下端孔隙 XX 而入 EE 管成旋轉運動而上昇因使氮氣與氧氣之燃燒火焰亦作旋轉狀所成之 NO 氣體出 EE 之上端有 FF 水管以冷却之水由 W 而入, 由 U 而出於是自最外之管 HH 下流至 M 出口當空氣經過 B, D 兩管時亦被熱至 500°C 左右已經氮化之氣體出口則已冷至 850°C 左右起電弧時只須壓槓杆 z, 而使一鐵棒與鐵極 A 暫時接觸電弧甚爲穩固有如燭火可從窺隙 N 及 O 視察之此爐乃與地電接故除電極 A 外其餘部分均可握把而無損害每四個月須換新電極 A 一次。

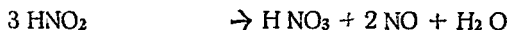
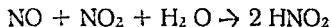
在挪威 Christiansand 之工廠用三相電流之有 4200 Volts 電壓者每爐須 600 H. P. 較大之爐爲 1000 H. P. 電弧有 7 m 長每點鐘須 40000 立方尺空氣由爐而出之氣有 2-2.5% NO₂ 每 K. W. H. 可出 75 gm HNO₃。

Haüsser 法以空氣在高壓時使過電花 (Electric Sparks), 則因炸爆而有 NO 氣此時熱度頗高若令生成之氣由低壓之孔道逃出則 NO 忽受冷而不致使分解再 NO 氮化爲 NO₂, 與水化合而爲硝酸若用由焦炭爐所發生之煤氣與空氣及氮氣。

相混合之氣體則效率可以增加每 K. W. 時之電力可固定 556 gram 氮氣比電弧之效率為低此電花之熱度約為 3000°C 以靜電射 (Silent Electric Discharge) 通過氮氣與氧氣之混合物亦可得 NO 之生成 (據 Ehrlich 及 Russ) 惟此種氯化之法尚在研究之中。

氯化法製造硝酸之工廠佈置

上述數種電爐乃用以氯化空氣中之氧氣為 NO 如何製造硝酸今將其工廠佈置略陳於下如圖 144 A 為壓氣機吹入空氣於電爐 B 經過甚熱之電弧火焰約有 5000—10000°C 即化合為 NO 熱氣離電爐時即忽然降為 800°—1000°C 有一部分之 NO 被分解所餘之 NO 以容積論只有 1.5—2% (即為每 liter 可得 30 mg HNO₃) 其他氣體即尚未受變化之氧氣及氮也氣體於是經過冷卻室 C 熱度再降為 500°C 以此熱度經過汽鍋 F 數座利用其熱氣以生水蒸氣足供全工廠之供求氣離汽鍋時約為 200—250°C 再令其經過一冷卻室而降其熱度為 50°C 而後導入氯化室 G 室為堅行鉄筒數管內裡以耐酸之磚在 500° 時氣中之氮氣即起始與氯化氧化合而為過氯化氮 (2 NO + 2O₂ → 2 NO₂) 至 50°C 時 NO 之氯化作用將行完全氣體離氯化室時約有 98% 空氣與 2% 氯化氮之混合氣約有 75% NO₂ 與 25% NO 然後氣體至吸收塔 K 遇由 W 而下行之水而生下列反應：—



吸收塔約 20 m 高 6m 內徑共有三排每排五座其中三座為鐵塔二座為藤塔酸塔必用石製可容 600 Cu. m 盛以小塊石英

右水或淡硝酸漸漸下流，蘇塔可用木製約容 700 Cu. m. 亦以小塊石英實之，惟有碳酸鈉溶液流下，氣之由此塔以至他塔也。（H 爲氣出口）乃以鋁製之扇吹之，助其流通。第一酸塔用最濃之硝酸，而無 NO 者，最末之酸塔則用最淡之硝酸。NO 氣體經過諸塔時，被氯化爲 NO₂，即變爲酸，故不特硝酸增加，亞硝酸亦漸漸增加也。亞硝酸之濃度增加時，即分解爲硝酸與 NO。在第二酸塔中，有水由上流入，俟得硝酸 5% 後，即將此液抽至第二酸塔之頂，俟至得 20% 硝酸後，即抽至第一酸塔之頂上，乃變爲有 40—60% 硝酸之溶液。在第三酸塔之後，即爲第一蘇塔。此時有硝酸與亞硝酸之混合鈉鹽，至第二蘇塔時，則得者幾全爲亞硝酸鈉。總計吸收率爲 98%。每 K. W. 年可產 550—650 kilos HNO₃。

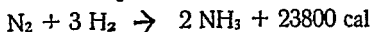
電弧法在挪威已成爲重要工業。歷年來該工業之膨脹，可以其耗費之水力計之。

| | |
|-------------|--------|
| 1902 (初次試驗) | 3 馬力 |
| 1903 | 150 |
| 1904 | 1000 |
| 1905 | 2500 |
| 1907 | 40000 |
| 1911 | 55000 |
| 1916 | 350000 |

(2) 氮化法

由空氣中氧氣而製氮 (NH₃) 有三種重要之法。

(a) 煤觸法 (Haber 1906 法) 若用一煤觸劑，可使氧氣與氫氣直接化合而爲氮。

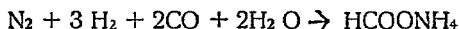


一容 三容 二容

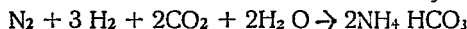
因此爲放熱反應，故不須甚大之電力。若用 200 倍空氣之高壓而在 500—700° C 通過氫與氮之混合物於媒觸劑如銻 (Osmium) 或鈾 (Uranium) 則有 2—12% 之氮氣發生。此爲 Haber 及 Le Rossignol 之法也。德國 Badische Anilin—und Soda—Fabrik (1910) 有製造合成氮氣之工廠於近 Ludwigshafen 之 Oppau。應用此法至 1916 年出 500,000 噸硫酸銨。價值每噸 6 鎊。如圖 145，乃其試驗時之器械，可以顯明是法之手續。

m m 爲一堅實之鋼箱，以一容氫氣與二容氮氣之混合物，在二百倍空氣壓力時由 F 管通入於 m m 而下行。初經過換熱管 W 之外面，再經過電熱管 A A 而使其熱度增加至 800°—1000° C。然後由內鐵管 S S 而上行，經過媒觸劑 B，及頗細之換熱管 W 而出。由 X X 管經過壓氣器 P，可有二百倍空氣之壓力，用以流通氣體。再由 E 而經過冷卻管 X，以入於 H H 之外面。則有固態 CO₂ 與冰凝混合物，使其溫度爲 -60 至 -70° C。而氮則分出爲液體，由 j 流出。其餘尚未受變化之空氣，則由 H 而經過細管 X 之外面，及 soda—lime 之乾燥器而回至 m m。空氣經過 W W 換熱管之外面時，則先熱至 400—500° C。而經過 W W 內面之熱氣，爲之變冷。故熱氣由 X 而出時，即已冷至空氣之溫度。而冷氣由 F 入 m m 時，亦同時被熱頗高。故名 W. W. 爲回熱器 (heat regenerator)。氮氣與氫氣受媒觸作用而化合爲氮，約有 3—7%。由 H 而復回之氣，約爲 -60°。流過 X 之外面，而由 m 流至 X 之內面。氣體則其熱度比屋間之熱度略高。乃利用此甚低溫度而冷卻之。故 X X 名爲回冷器 (Cold regenerator)。一部分之混合氣變爲氮氣後，由 O 加入新鮮之混合氣，與未化合之混合氣相和而復入 m m，如是循環終始焉。

De Lambilly (德國專利權 74274 及 78573) 以氧氣、水汽、氫氣及 CO 之混合氣體通過熱至 80—130 °C 之鎢則有蟻酸銨合成：—

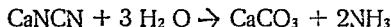


若不用 CO 而用 CO₂，則在 40—60 °C 時得重碳酸銨



(b) Cyanamide 法

以過熱之水汽通過 Cyanamide 則得氨氣，導於酸液中，則得銨鹽。



美國 Syracuse 所用之法以 12000 磅水與 7000 磅 Cyanamide 共裝於 autoclave 而拌攪一時，使去除 acetylene。乃加 2% 石灰 Ca(OH)₂ 與 3 1/2 苛性鈉，再以 3—4 倍大氣壓力之水蒸氣通入約 15 分鐘，20 分後則壓增高至 12—14 倍大氣壓力，因氨氣發生也，乃漸漸放出，使過苛性鈉以洗去矽及磷之化合物，則得甚純之 NH₃。

此為間接之氨化法，並不如上述媒觸法之便宜。

(c) 氧化法

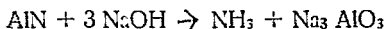
Serpek 法用於瑞士之 Savoy (英國專利權 13086, 1910) 以 Bauxite 礦與煤在氧氣中以電氣熱至 1700—1800°，則生下列反應。



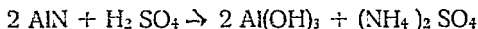
所得之氧化鋁甚為純淨，若熱度過高至 2000 °C 時，則被分解，此為吸熱反應。

所用電爐如圖 146，有兩個重疊之圓筒 A 及 B，向反對之方向旋轉，搗碎之 Bauxite 由 C 而入 A 筒，為由 B 及 F

所發生之熱氣所燒即由 D 而入於下圓筒 B，與由 E 而入之炭相混合，共在阻電爐發生氣爐所熱至 1800°—1900°C 而遇由發生氣爐 (gas producer) H 之氧氣，化合為氧化鋁，發生 70% 氮氣與 30% Co 之混合氣，熱度約在 400°C。其中之氧氣為 Baunite 所化合後，CO 氣通過 C 而燃燒，W, X, Y, Z 為空氣入口，V 為抵版，用以除去 CO₂ 氣中之灰分，然後再入於 A 圓筒，乃以氧化鋁鑲裡之鉄為之電爐，則以炭及氧化鋁之桿鑲於爐之裡面，所製成之氧化鋁為灰色粉狀，令在空氣不能透入之 K 室漸冷，由 Bauxite 所製者約含 26% N，若由純淨氮化鋁則可得 34% N 之 AlN，然後以之與苛性鈉化合而分解得氮氣與鋁酸鈉 (sodium aluminate)



或以硫酸分解之：—



由 Al(OH)₃ 及 Na₃ AlO₃ 可以製得純淨之氮化鋁

若加 5—10% 之 Si, Ti, Zr, V, Be, Mo, U, Ce, Cr 之氮化物於 Bauxite，炭及氮之混合物，則氧化鋁生成之速度大為增加。

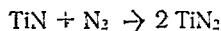
此法乃用於法國 Secrété Générale des Nitrates

The Badische Anilin und Soda-Fabrik (英國專利權 16368, 1910) 由矽酸物、炭及氮製出氮化矽 (Si₃N₄)，然後以苛性鈉分解之為氮氣。



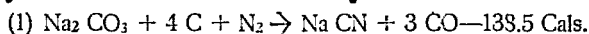
Landmark 法 則以水蒸氣與氧氣間換通入於裝有氧化鈦及炭之爐



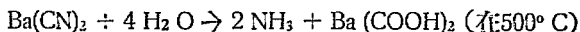
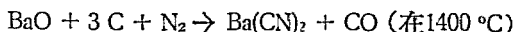
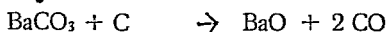


(3) 氰化法 (Cyanide Process)

Thompson (1839 年) 以碳酸鈉、炭及鐵在氧氣中熱之而得氰化物。Newton (1840—1843 年) 并曾以同樣之法設廠試製而不成功。近來 (1917) Bucher 更爲試驗以同重之碳酸鈉、焦炭及鐵壓成磚餅而在“生成爐”煤氣 (CO + N₂) 中熱之至 900—950 °C 則得含有 20% 氰化鈉之物，可以水蒸氣分解之而發生氮氣。美國曾用其法而大宗實驗矣。

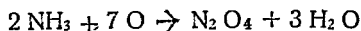


Margueritte 與 Sourdeval (1860) 之法則不用碳酸鈉與鉀而用碳酸鈹。Ludwig Mond 曾試之而未實行。

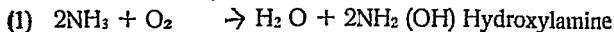


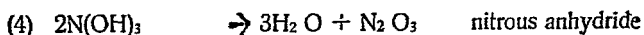
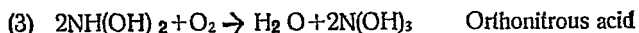
氮化氫氣法 (Oswald Process, 英國專利權 698, 1902)

氮化氫氣爲硝酸，1839 年，Kuhlmann 卽已行之，故現在所稱之 Oswald 法，實卽 Kuhlmann 法。惟 Oswald 與 Brauer 再爲研究而設廠製造耳。Kuhlman 及 Oswald 均用鉑爲媒觸劑而 1871 年 Tessié du Motay 則用鉻酸物 (Chromates)、錳酸物 (Manganates) 及鉛酸物 (Plumbites) 與空氣爲氮化劑。據 Kuhlman 之反應爲

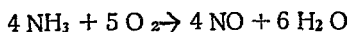


或以爲經數步變化，如





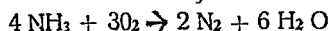
故在實際上以氮氯化為 NO，最適用之反應應為



設若氯化適當可以直接得硝酸惟難實行耳



但若氯化之情序不適則易生下列反應而氮復變為氮



若用滑面之鉑為媒觸劑則氮可以氯化為硝酸而不被分解，但反應甚慢。若用鉑粉或鉑黑，則可使反應較速，惟氮氣分解為氮之速度比變為硝酸之速度為高。設若不專用滑面之鉑，亦不專用鉑粉，而以鉑黑分布於滑面之鉑，則氮被氯化為硝酸之速度增加而不被分解為氮。通過氮氣於鉑之速度宜高，使鉑與氣之接觸時在百分之一秒以下。化合時發生熱氣，故無須另熱之反應之適當熱度為 300°C。Ceria 與 Thoria 之混合物，在 150°—200° 時，亦可用為媒觸劑。在 600°—750° C 時，氯化鐵之有氯化銅者亦可，惟不及鉑之效率大耳。

氯化氮氣之器械可有三種均稱為 Converters

(一) Oswald—Brauer 式

(二) Frank—Caro 式

(三) Kaiser 式

(一) Oswald—Brauer 氯化器為 Nitrogen Products Co 所用。如圖 147，及 148 D 為鍍管，約八尺長，二寸直徑。其頂戴有鉑片捲 C，約二 cm. 厚（約 50 gram 重）。鍍管之外，更有磁瑯之鐵管 B 周圍之。其下通一橫管 A，為空氣及氮氣之混合物入口。而鍍管

之下端則通一鉛製橫管 F，為已氯化之氣出口，入於吸收塔。每氯化器尋常有 30 豎管，分數行排列而為一隊。當起始時，以氫氣火焰吹熱鉛捲，以後即不須再熱。空氣與氮氣之混物，由 A 而入於 B，上升至 C，受鉛之媒觸作用，則被氯化為氯化氮與水蒸氣，後乃入 C 管而下。C 管內下降氣體之熱，適利用以熱管外上升之氣。氯化氮由 F 而至吸收塔，與水化合為硝酸 HNO_3 。氯化之熱度約為 $600-800^\circ\text{C}$ 。惟此法所須鉛太多，故不多用。

(二) Frank—Caro 式氯化器之媒觸劑為單層鉛網 D，如圖 149 有銀絲線通電，熱至 650°C 。網約 $40\times 60\text{ cm}$ ，支附於鉛架。其下為鉛匣 C，有阻片以使空氣與氮氣混合均勻。再上升至鉛網。空氣與氮氣之混物，以風扇 A 壓入，先為 B 所混合，而後入於 C。由 C 經 D，即被氯化。由錐形 E 而出 F 至吸收塔。在 E 之下部，并有透明之雲母窗，可以視察器內之反應。此器所須鉛量，亦無異於上式。德國 Bamag 公司所專賣，頗為風行。今在德國每年有 29,000,000 kg 氮氣，為此式氯化器所氯化。

(三) Kaiser 式氯化器如圖 150，器為一砂管 A，有數鉛鉍網重疊於 D。空氣先在炭爐熱至 300° ，再入於管。管口有寒暑表 T，以視察熱度。入管後，乃與由 B 而入之氮氣相混合。再由 C 隔膜之孔而至鉛鉍之網 D。空氣既先熱，則不僅氮氣可以完全氯化，而空氣中之氧氣，亦可稍被氯化。且數重鉛網連續相疊，則氯化之效率，亦因之而增加。

由氮氣製造硝酸之成本

Oswald 式之器械，因用鉛較多，出產較少，而建築費亦較重，故比他式之器械，所製硝酸之成本為大。今列其估值如下。

每公噸硝酸(以 100% HNO₃ 計算)

| | (1) | (2) | (3) | (4) |
|---|---------|---------|---------|---------|
| 器械及工廠之資本 | £ 10 50 | £ 10 50 | £ 11 96 | £ 7 82 |
| 製成 55% 硝酸之費用 | £ 4 45 | £ 4 91 | —— | £ 4 43 |
| 蒸濃至 93% 硝酸之費用 | —— | £ 2 60 | —— | £ 3 02 |
| 製成 93% 硝酸之費用 | —— | £ 7 51 | —— | £ 8 22 |
| 製成一磅硝酸 (以 100% HNO ₃ 計算) 之費用 | —— | 0 816 d | —— | 0 819 d |

若用近時之器械如 Frank 與 Caro 及 Kaiser 等式，則製成每噸 55% 硝酸之費用約在 £ 2.509 至 3.13，而建築工廠之資本亦較少。

今若以由空氣直接製造硝酸及由氮氣製造硝酸與舊法由硝石製造硝酸之成本相比較，則由後者製成一噸 97% 硝酸之成本為 £ 18.14，而由前者則在 £ 13.8 以下，即由前法所製成之硝酸而製硝酸鈉，其價值亦不高於由智利輸入之硝酸鈉，故將來智利硝石之命運或與天然靛青一樣，同受人造之化合物所傾擠，而失其工商業上固有之位置。

所用之氮氣須甚純淨，由煤氣精煉而得者常含有硫之化合物，易使鉛媒觸劑受毒不靈，但硫化物之除去並不甚難，只須將煤通過苛性鈉而已足。氮氣 Cyanogen 及 HCN 均為媒觸劑之毒物，惟易為鉛所氯化而為 NO。其他雜物如 Pyridine 及 Pyrrol 等，雖無大害，亦易為重油所除去。所應注意者，則氣中之塵沙銹末等，必須沉淨。

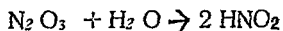
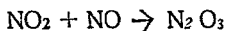
若氮氣乃由 Cyanamide 所製成，則宜令通過苛性鈉濃液以洗去有害之 Phosphine, Silicon hydride 及 acetylene。若係由 Haber 法之合成氮氣，則已純淨，無用精煉。

以純淨之氮氣與純淨之空氣相混，由鉛石或玻璃所製之管而通入於氮氣氯化器。由器所出之氣大要為 NO (Nitric oxide) 及水汽，熱度約 600° C。稍冷後，則通過於氯化塔 (Oxidation tower)，先被氣中過量之氯氣所氯化，氯化若快得 N₂O₃，慢得 N₂O₄。主要之反應為 $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ ，然後 NO₂ 由氯化塔而入吸收塔 (Absorption tower)，遇水而生下列反應

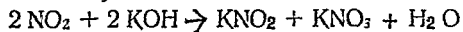


合之則爲 $3 \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{HNO}_3 + \text{NO}$

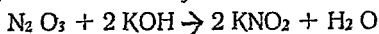
但尋常均有少量亞硝酸之生成



若用鹼液以吸收 NO_2 則得硝酸鹽



或化合太快，則只得亞硝酸鹽，因快時則氣中多 N_2O_3



由空氣固定氮素之耗電。

| | 每 K. W. H 可 | 每固定--Kg N | 每固定一噸 N | 每固定一噸N |
|--------------------------------|-------------|------------|------------|------------|
| | 固定 Grams N | 需 K. W. H. | 需 K. W. Y. | 需 H. P. Y. |
| (1) 電弧法 | | | | |
| Birkeland 與 Eyde (1.25% NO) | 157 | 63.7 | 7.26 | 9.87 |
| Schonherr (1.5% NO) | 167 | 59.8 | 6.815 | 9.27 |
| Pauling (1.5% NO) | 167 | 59.8 | 6.815 | 9.27 |
| (2) Haüsser | 5.56 | 180.0 | 20.45 | 27.8 |
| (3) 氰氨法 (20% N) | 50 | 20 | 2.276 | 3.095 |
| (4) 合成氨法 (Haber) | 28 | 8.9 | 1.03 | 1.40 |
| (5) 氰化物法 (Serpek, 25% Nitride) | .803 | 12.5 | 1.42 | 1.93 |

由空氣固定氮素之成本

| | | 每 K. W. Y 電力之值 (\$/N) | 固定一噸 NH ₃ 之值 (\$) | 製成一噸 NH ₃ 之值 | 製成一噸 50% 硝酸之值 (\$) | 製成一噸 97% 硝酸之值 |
|-------------------------|--------|--------------------------|---------------------------------|----------------------------|-----------------------|------------------|
| Birkland Eyde 電弧法 | 30% 硝酸 | 0.904 | 17.85 | | 3.965 | 6.97 |
| | | 1.0 | 18.55 | | 4.122 | 7.12 |
| | | 1.25 | 20.35 | | 4.53 | 7.53 |
| | | 2.0 | 25.85 | | 5.745 | 8.75 |
| | | 3.0 | 33.10 | | 7.36 | 10.36 |
| | | 3.75 | 38.6 | | 8.58 | 11.58 |
| Schönbein 及 Pauling 電弧法 | 39% 硝酸 | 1.00 | 18.1 | | 4.02 | 7.02 |

| | | | | | | |
|-------------|------------------------|-------|------|-------|------|-------|
| Cyanamide 法 | 20% N | 0.554 | 14.1 | 15.8 | 8.27 | 11.27 |
| | | 1.0 | 14.8 | 16.4 | 8.47 | 11.47 |
| | | 2.0 | 16.5 | 17.8 | 8.93 | 11.93 |
| | | 3.0 | 18.0 | 19.2 | 9.40 | 12.40 |
| | | 2.75 | 20.6 | 20.25 | 9.75 | 12.75 |
| Serpék 法 | 氟化鋁 (26% N) | — | 9.73 | 8.414 | 5.80 | 8.80 |
| Haber 法 | 純氮氣 NH ₃ | — | 18.2 | 15.0 | 8.0 | 11.00 |

氮氣固定參考書

- (1) Crossley, A. W.—Utilization of Atmospheric Nitrogen: Synthetic Production of Ammonia and Nitric Acid.
- (2) Norton — Consular Report on the Utilization of Atmospheric Nitrogen.
- (3) Knox, J —The Fixation of Atmospheric Nitrogen.
- (4) Donath and Indra—Die Oxydation des Ammoniaks zu Salpetersäure und Salpetriger Säure.
- (5) Escards—Fabrikation électrochimique de l'acide nitrique et des composés nitrés a l'aide des éléments de l'air.
- (6) Donath and Frenzel —Die Technische Ausnutzung des Atmosphärischen Stickstoff.

第五章 鐵鋼

煉鐵

由煉鐵應用電爐曾經許多之試驗所用電爐亦多種有 Heroult, Kellei, Harmet Haanel-Heroult Turnbull-Heroult Dommarmvet Frick Helfenstem, Lyon, Ludwiga, Trollhattan 等式之煉鐵電爐挪威及瑞典均已實行在瑞典之 Trollhattan 電爐如圖 151, 與煉鐵之鼓風爐相似高 45 尺其爐心 H 內徑 12 尺 6 寸高 7 尺爐塔 S 7 尺 6 寸內徑有四電極每極 26 寸方或 24 寸直徑爐殼以鋼爲之其心以一層火磚并一層鎂磚覆之以鐵礦、炭灰及砂之混物由頂倒入每爐可發生 2000 至 4000 馬力所用電流爲兩相交流每相有 12 000 至 22 000 amperes 電流其電壓爲 50 至 90 volts 每日可出 15 噸每噸耗電 2,225 kw. 時耗炭 0.407 噸耗電極 12.5 磅所煉出之鐵尋常含 3.3 至 3.7% 炭 0.01 至 0.02% 硫及 0.1 至 0.5% 矽

Stassano 煉鐵電爐如圖 152 亦曾用以煉鐵爐有兩電極電弧跨過其端所發電熱輻射於所欲煉之鐵礦與熔劑等之上面

Keller 煉鋼及製炭化錳電爐如圖 153, 亦曾用以煉鐵

煉鋼

粗製之鐵可在電爐中精煉之而爲鋼煉鋼電爐有弧光電爐感應電爐及阻力電爐弧光電爐之屬經絡者爲 Heroult 煉鋼爐(圖 154) 以鋼殼爲之內裡以鎂磚有三個由頂吊下之筆炭電極可通過三相電流電極之支持乃以水冷却之支繩由活輪上下調制電極之高低爐頂則爲矽磚所構電流乃由 25 週之三相交流發電機以 2,200 volts 電壓通過 750 kw 之變壓器可變低爲 80, 90, 100, 或 110, volts 之電壓隨時應用惟尋常所用之電壓爲 90 volts 粗鐵既經 Bessemer 爐之一度精煉除去其中

之炭及矽等雜物後，乃倒入電爐加石灰與鐵礦以爲鹼性熔劑，以除去鐵中之磷質，燒爲鈣礦所氯化而與石灰化合以成磷酸鈣，浮於熔鐵之上面，將電爐略斜以流出此渣滓，再加入石灰與螢石之熔劑，更由電極之旁加入焦炭末，則炭與石灰中之鈣化合而爲碳化鈣，碳化鈣與鐵中之硫質化合而爲硫化鈣，亦浮於渣滓，螢石乃用減低渣滓之熔度，鐵中之氧化鐵及溶解於其中之氧氣，亦均爲炭所還原而除去，俟鐵中之磷、硫及氮均已除去後，乃加鈣矽鐵銻鎂及炭，使鐵中有適量之矽及炭質而成鋼，鐵中本含有炭，必除去其中之炭而後可以除去其中之磷，但鋼中亦須有炭，故復炭化之煉鋼之時間，只須一時半至二時，所須電力爲 2,000 kw (90 volts)。若能力因數 (Power factor) 爲 0.85，則每電極之電流爲 15,000 amperes，電弧之熱度爲 3500 °C。精煉每噸鋼約須 300 kw。時電爐所煉之鋼較爲純淨而易調制成分及熱度，所得之鋼有較高之密度，此爐乃初用於 La Praz。

“Electro-Metals” 或名 Grönwall 煉鋼電爐圖 155，與 Heroult 電爐之形式相似，惟只用兩相電流，由頂上掛下兩個電極，可以上下調制，爐底有不動之炭電極，爐裡乃以鎂磚爲之，遮蓋爐底電極，起爐時電流只通過兩上電極，俟熱後電流可以通過鎂磚而出底極，此爐之佈置比 Heroult 電爐更爲穩固，因在 Heroult 電爐若有一弧折斷則電流完全不能通過，而在 Grönwall 電爐則雖有一弧折斷而電流仍可通過於其他電弧。

Keller 電爐爲絡繹弧電爐之有四極者，每電極有單獨之支持，如圖 156 及 157，每極乃掛於 A 架，每相鄰兩架乃鑲於一柱 P，共有四柱八架，故亦有八極，其中之四乃同時並用，其他四極則預備更換新極之需，以免有間斷之虞，更換時以用耗之極從上電爐而轉出，同時以他極轉入而放下於電爐，當電轉極入電爐

時即與電桿 B 相接觸，電流由 C 線而通過電極四個電極，成兩對繹絡電弧，故爐中之熱甚為均勻，所用電流為尋常之交流，亦可用兩相交流，若用三相時，則須三個或六個電極，若以 75 噸粗鋼之含有 0.15% C, 0.06% S. 及 0.07% P 加入，在 45 分鐘間而得細鋼之含 0.443% C, 0.009% S 及 0.007% P 者，共須 750 kw. 電力，故每噸鋼耗費 275 kw. 時，電極之耗損，則每噸鋼須 26 磅炭，此爐初用於法國 Isère 之 Société des Etablissements Keller Leleux 廠。

單弧電爐之用以煉鋼者，以 Girod 煉鋼電爐為通行，如圖 158 及 159 有四個下掛電極均平行連接於一電桿，爐底則有十六個鋼條均平行連接於其他電桿，鋼條電極乃以水套冷却之，電爐須 1000 至 1200 K. W. 電力之在 70 至 75 volts 電壓者，故電流為 17,000 amperes，每炭電極須 4,000 amperes，而每鋼條電極則須 1,000 amperes，電流密度之在炭極者每方寸為 30 amperes，其在鋼極者為 50 amperes，此爐乃初用於瑞士及奧國之 “Société anonyme Electrometallurgique, Procédés Paul Girod” 廠。

感應電爐與變低之變壓器相似，Kjellin 感應電爐乃用於瑞士之 Gysinge 如圖 160 及 161，A 為第一盤環以 90 amperes 交電流在 3,000 volts 電壓時通過，B 為圓環形之槽中置熔鐵，用如變壓器之第二盤環，C 為磁閘通過第一與第二盤環通過第一盤環之交流，感應於熔鐵，此感應之電流約為 30,000 amperes 之在 7 volts 電壓者，L L 為爐殼鐵製以火磚 E E 裡之槽之內，外更各裡以一層耐火物，D D 可用鎂磚，熔後鋼可由 H 倒出，每煉成一噸鋼須 650. kw 時。

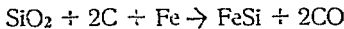
Colby 感應電爐之用於 Disston 鋼廠者，如圖 162 爐有一大

| | |
|-----|----------|
| 氯化鈾 | 1 490 °C |
| 氯化矽 | 1 460 °C |
| 氯化鈦 | 1 600 °C |

但若有鐵與炭混合時，則氯化物可在較低溫度被還原，而與鐵成合金。由電爐製鐵雖尚未曾發達，而由電爐製造鐵之合金及特別鋼，則今已甚通行。

鐵矽鎔 (Ferro-Silicon)

鐵矽之鎔，乃以石英石 (SiO_2)，鐵或鋼屑，與炭、焦炭或硬煤在電爐中共熱之而得。



舊式 Rathenau 電爐及 Keller 電爐尚有應用於歐洲者。最新之電爐，乃以二氯化矽之火磚築之，如圖 173，外扶以鐵架，而內鑲以炭片電極兩條，可以或上或下，熔解之原料被空氣冷卻而凝結一層於爐邊及底面，用以保護電爐。下邊有一口路，打通之則可使產物流出。電極離熔液之上面少許，使電流成一弧以連接之，庶電流不致滲出，而可得甚高之熱度。尋常皆用交流電，直流電亦可。惟若原料中有雜質，則直流生電解作用，而沉下雜質，使產物不純。電壓乃由 40 至 80 volts。每爐須 4000 H. P. 至 8000 H. P. 最大者曾至 10,000 H. P. 製造鐵矽鎔亦用三相電流，如圖 174 為三極電爐，連於三相電流。爐以炭裏之，惟炭裡並不用為電極。三個炭製電極，均可上下升降。每爐須電力 4000 至 6000 kw。

鐵矽鎔為灰色而硬之結晶體，其成分不一，可由 10% 至 96% 矽。矽化鐵 (silicide of iron) 可有 FeSi , FeSi_2 , Fe_2Si , Fe_3Si_2 , FeSi_3 , Fe_3Si , Fe_3Si_4 。鼓風爐 (blast furnace) 所製之鐵矽鎔，含矽較少。若電爐則可得多矽之鎔。通用者有 25%, 50%, 及 75% 矽之三種。其熔點則由 1200° 至 1400° C. 為傳導體，并有

磁性。磁性則因矽分加多而減少。其所含雜質爲鈣、鋁、錳、磷、硫、炭，或間有砒。若原料大不純，含磷略多，則鐵矽鎔常生爆炸，或者謂爲發生氫化磷之故。

鐵矽鎔乃用於煉鋼以爲還原劑。煉鋼時常有氣泡在鋼條中。若加鐵矽鎔少許，則泡中之氯氣與矽化合，而除去吹泡 (blow-holes)。

鐵矽鎔亦用之以製耐酸鐵，如 Ironac, tantiron, duriron 等皆屬此類。

鐵矽鎔初爲美國之 Willson Aluminum Co. 1899 所製造，現在大宗製造於法國、奧國、瑞士、挪威等國。在美國之 Electro-Metallurgical Co., Niagara Fall 每年出 200,000 噸。坎拿大之 The Electro-Metals Co, Welland, 每年出產 9000 噸。

鐵矽鎔之成分

| | | | |
|---|----|-------|-------|
| 矽 | Si | 59.40 | 31.90 |
| 鐵 | Fe | 36.85 | 61.30 |
| 錳 | Mn | 0.08 | 3.92 |
| 鋁 | Al | 2.73 | 0.22 |
| 鈣 | Ca | 0.14 | 0.79 |
| 鎂 | Mg | 0.17 | 0.26 |
| 炭 | C | 0.218 | 0.50 |
| 硫 | S | — | 0.055 |
| 磷 | P | 0.056 | 0.027 |
| 鉻 | Cr | — | 1.02 |
| 鎢 | W | — | 0.25 |

鐵鉻鎔 (Ferro-Chromium) 製鐵鉻鎔所用之電爐乃以鉻礦 (FeO, Cr₂O₃) 和煤膠之漿裏之原料爲鉻礦 (Chromite) 氟長石 (fluospar), 石英及焦炭之混合物所成之合金含有鉻、鐵、矽等，而其渣滓則約有 7 至 15% 鉻，28 至 20% 鐵，90 至 80%

鐵圈 I 以銅管 P 二十八轉環繞之，用爲第一盤環內有圓環形之坩堝 C，中置熔鋼 S，用如變壓器之第二盤環，第一盤環銅管可以水通過而冷卻之，坩堝乃以筆炭與泥之混物爲之，故稍可傳電感應電流，不但可以通過坩堝，並亦通過坩堝之牆而生熱，坩堝放置於滑石 N 而以不傳熱物 J 包圍之，所用電流爲單相交流約 200 amperes 電流之在 240 volts 電壓與 60 週波動者，所感應之電流則爲 5,000 amperes 之在 9 volts 每 100 磅鐵須 35 kw. 時可煉成鋼，大爐之須 630 kw 者，每日可出 30 至 36 噸鋼，故每噸須 490 至 590 kw 時。

Grönwall 感應電爐如圖 163 及 164，爲 Grönwall, Lindblad 及 Stalhane 所計劃，前述兩種感應電爐之熔槽均爲圓環形，而此則爲灣曲，故爐量頗大，熔槽之半圓形部 F 通過鐵圈 E，延長爲曲摺部 G G。槽之內外兩邊以耐火物 M 鑲之，更外爲火磚 N。全爐以鐵腳站立於 P。第一盤環 A 並不繞於鐵圈之 E 支而繞於 D 支，B 及 C 兩盤環相等，乃用以均勻磁性，若遇經過 D 與 E 之磁線相等時，則無電流通過 B 或 C。若遇磁線被漏而在 D 之磁性比在 E 之磁性爲高，則有電流通過於 B 或 C 而阻止磁綫之失漏，SS 爲卸鋼之出口。

Röchling-Rodenhauser 感應電爐如圖 105 及 106。前述三種感應電爐之熔槽皆甚狹窄，故容量不大而應用有限制，此爐爲用單相電流之電爐，HH 爲鐵圈之上下兩支，豎行通過電爐之槽而分爲兩部，兩端 C 部頗窄，同匯於較闊之部 D。每鐵圈 HH 乃以第一盤環 A 繞圍之，F F 爲爐槽之裡，通電於 A 後所感應之電流足以發生高熱於 C，而在中部 D 之電熱則不足，須補救之法，以筆炭實於 E E 以爲電極，此電極並不與熔鋼相接，有一層耐火物 G 以隔別之，在高熱時亦能傳電於熔鋼，以助其

發生高熱電極乃與第一盤環 A 之外數環 B 相連續感應電池之長處在無電極與熔鋼相接觸故所煉成之鋼可以特別純淨而成分更易節制

煉鋼電爐有爲阻力式者如 Gin 阻力電爐其熱乃由電流通過長槽熔鋼而發生若熔槽太短則阻力太少而生熱不高但若大長則又不便故以窄槽曲折數次而成圖 167 及 168, A A 爲爐槽 B, B 爲其兩端電極 G, G 通過之極乃以水套冷卻而成之鋼由 K 卸出 H 爲原料之入口。一座 700 K W 之電爐若爐槽爲 9.75 寸寬及 19.5 寸深須約 30 尺長可容 8,550 磅鋼須電流 50,000 amperes 之在 15 volts 電壓者

由粗鐵煉鋼今已通用但由鐵礦直接煉鋼則今雖尚未發達而已有實行者圖 169 及 170 爲 Evans-Stansfield 之氣光電爐 R 爲鑿室以礦裝入漸落下於電極部 F 則有分出之熔鐵沉於爐底如以含六之鈦礦與石灰及炭之混合物則鈣可除去鈦而炭生還原作用所發出之 CO 上昇遇由 H 而入之空氣即燃燒發熱燃燒氣則由窗牆旁之孔而出如是所製出之鋼其成分難以適合故只得粗鋼須再熔而精煉之以得細鋼 Keeney 之直接製鋼試驗電爐如圖 171 及 172 以鐵磚裡之兩個炭極由頂而下共連於電桿之一端其他極則以由底通入之氫條爲之連於電桿之他端

鐵之合金

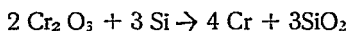
鐵與他金屬之合金如與錳銻鈳鎢等乃用以製造特別鋼之用鋼鐵中若有他種金屬則可以變更其性質與用途但此類金屬多不煉成純淨因其氯化物若以炭還原之則須頗高之熱度今舉其熱度

| | |
|-----|----------|
| 氯化錳 | 1,185 °C |
| 氯化錳 | 1,105 °C |

(FeO + SiO₂ + CoF₂) 氟化鈣之加入，乃以使渣滓易熔，銻銻銻之成分，舉例於下。

| | | | | |
|---|----|-------|-------|-------|
| 銻 | Cr | 67.20 | 64.17 | 65.90 |
| 銻 | Fe | 31.35 | 32.47 | 23.44 |
| 炭 | C | 0.90 | 2.34 | 8.58 |
| 矽 | Si | 0.19 | 0.38 | 1.26 |
| 錳 | Mn | 0.12 | 0.21 | 0.44 |
| 鋁 | Al | 0.00 | 0.13 | 0.18 |
| 鎂 | Mg | 0.19 | 0.23 | 0.14 |
| 硫 | S | 0.006 | 0.023 | 0.02 |
| 磷 | P | 0.021 | 0.02 | 0.02 |

若欲製成無炭之合金，則不用炭為脫氧劑而用矽，根據下列反應。



其他銻之合金，可用同樣之法，即以氟化銻及其他氟化金屬與矽或炭相混合而在電爐熔煉之。

銻銻銻之成分：—

| | | |
|---|--------|--------|
| 銻 | 85.15% | 71.80% |
| 銻 | 14.12 | 24.35 |
| 炭 | 0.45 | 2.58 |
| 矽 | 0.13 | 0.36 |
| 錳 | 0.085 | 0.78 |
| 硫 | 0.021 | 0.02 |
| 磷 | 0.018 | 0.008 |

銻銻銻之成分：—

(186)

電 化 工 業

| | | |
|---|--------|-------|
| 銻 | 52.80% | 34.10 |
| 鉄 | 45.84 | 64.22 |
| 炭 | 1.04 | 1.42 |
| 矽 | 0.09 | 0.12 |
| 鋁 | 0.00 | 0.00 |
| 硫 | 0.025 | 0.03 |
| 磷 | 0.02 | 0.009 |

鉄銻銻之成分 :-

| | | |
|---|--------|--------|
| 銻 | 79.15% | 83.80% |
| 鉄 | 17.52 | 12.72 |
| 炭 | 3.24 | 3.27 |
| 硫 | 0.021 | 0.02 |
| 磷 | 0.028 | 0.027 |

鉄銻銻之成分 :-

| | |
|---|--------|
| 銻 | 15—18 |
| 鉄 | 76 |
| 炭 | 5—8 |
| 矽 | 0.35—1 |
| 硫 | 微量 |
| | 微量 |

第六章

電熱製煉鋅、鉛、銅、鎳、錫等金屬。

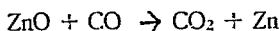
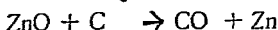
由鋅礦製煉純鋅，本非難事，尋常之煤爐或氣爐均優爲之，惟因鋅太易於揮發，又易被氧化，故亦有困難之處。若在電爐則熱度易於節制，而爐中之氣可純爲還原者。Cowles 蒸鋅電爐，圖如 175 爲火泥長圓形，A 一端以炭塞之用爲電極 B，其他端則以炭坩堝 C 塞之，C 有孔道與 A 相通，坩堝之空 D 有另一炭極通過之，以已煨過之鋅礦與煤共置於 A，通電後則所蒸出之鋅氣及其他氣體由孔洞而入於坩堝，則凝結而採集於 Z，其不能凝結之氣，則由 E 管逃出。此電爐爲間斷工作，繼續工作者有 Laval 電爐 (圖 176) 鋅礦與煤之混合物由 A 倒入成一斜堆於 C，鋅礦漸漸被熱而還原後，蒸出而由 D 入於凝結器，殘餘之物被熱熔煉後，可由 G 放出。電熱由電極 E 之弧光發生，E 卽兩個電極之一。

Salgues 電鋅電爐 如圖 177，爐分爲 A 及 B 二部，以鉄爲爐殼，內裏以火磚，爐心則以砒砂 j 裏之，有電極 F 及 G，F 可以上下移動而 G 則固定於爐底，E 爲原料入口，落下於 P 則被熱而生化學作用，鋅之蒸氣由 C 而出，已熔煉殘物則沉於 R，可由 D 放出。爐外上有水洒 K K，下有水流 L 以冷卻之。

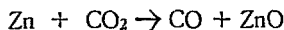
感應電爐之用以煉鋅者有 Snyder 感應電爐，如圖 178，C C 爲鉄圈，P P 爲其第一盤環，交流電由發電機 D 通過之，N 爲銅條，M 爲熔煉之金屬，S 爲熔煉之渣滓，N M S M N 成爲第二盤環，感應電流通過焉。渣滓 S 之阻電力，比熔煉之金屬及銅爲高，故電熱之發生於 S 者亦高。原料由裝斗倒入，卽遇此過熱之渣滓，還原而熔煉。熔煉之金屬由 P 卸出而熔煉之渣

滓則由 O 卸出蒸出之鋅則由 Q 而入凝結器

藍粉 (Blue Powder) 蒸出之鋅，不盡能凝結為液體而凝結為固態之鋅粉。鋅在 419°C 以上熱度所凝結者始為液體若冷至該熱度以下，則所凝結者粉狀蒸氣中除鋅以外，雜有他氣雜氣之成分若多，則凝結之鋅亦多為鋅粉。雜氣之主要者為 CO，乃由鋅礦被炭還原而發生



但此反應之完全，須在高熱（1000°C 以上）在較低之熱度，則 CO 變為 CO₂ 而 CO₂ 可以使鋅氯化



故氣中 CO₂ 之成分多寡，可以測定鋅被氯化之程度。熱度低時，則 CO₂ 之成分增加而鋅之成分減少。鋅初被凝結為細滴滴之外面為 CO₂ 所氯化為氯化鋅，則滴與液不能相融而各成單獨之細末，稱為藍粉，用為還原劑頗通行。若加此鋅粉於熔滓之氯化鋅而電解之，則氯化鋅被溶解而分出極純之鋅。

直接凝結鋅之蒸氣而為液態之鋅亦有數種電爐。Snyder 液態鋅電爐如圖 179 爐分為 a a 與 b b 兩部，b b 乃以水套冷却之原料倒入於 b b，則有鋅礦被還原為金屬鋅并發生 CO 氣體。此時之所分出之鋅，尚未成為蒸氣。當其下行至較熱之處，則鋅被蒸發上升。但遇較冷處，則又凝結而下行。如是在較熱處之鋅氣成分較濃而較冷處之鋅氣成分較淡，因所含 CO 較多也。鋅氣既濃，則凝結於牆邊而成液，下沉而由 gg 溢出，存儲於 HH S 為熔滓之渣滓，M 及 L 為他種金屬之被還原而熔滓沉下者，亦

可由 O 而溢出渣滓則由 L L 而溢出所用電流為三相交流若原料為鋅與鉛之混礦則沉於爐底之 L 而由 O 溢出者即為熔煉之鉛

Côte-Pierron 電爐乃用以煉算與鉛之硫化礦物尋常乃先提硫化礦物而為氯化礦物後再加入電爐用炭還原之亦可以礦物與鐵混合使鐵與硫化物中之硫化合在低熱時鉛先被還原熱度增加後硫化鋅再被還原而為鋅：—



其電爐如圖 180，爐為豎圓形以筆炭埋之惟其頂及其凝結器則以火磚為之有固定於底之電極 b 及可以上下移動之電極，通過爐頂當欲低熱煉鉛時則此電爐用為阻力電爐俟須高熱煉鋅後則提上電極使不與渣滓相接觸以生電弧原料礦物與鐵之混物由 e 裝下分出之鉛由 f 卸出蒸發之鋅由 g 而入凝結器半凝結於 h 而半凝結於 i i 乃滿裝以紅熱之炭熱空氣由 j 而入用以支持紅炭之熱鋅既被凝結後則沉於 l k 乃廢氣之出道製出每噸 2000 磅之鋅須 1800 磅鐵若每噸鉛則只須 600 磅鐵

Imbert 製鋅法與 Côte-Pierron 法相似亦靠硫化鋅與金屬鐵之反應乃以鋅礦與熔劑混合而在電爐中熔煉之再加入適量之熔劑粗鐵則即生反應而分出鋅與硫化鐵所用熔劑為一份之氯化鐵 (Fe_2O_3) 與三份之硫化鐵在 $1,000^\circ$ 至 $1,100^\circ\text{C}$ 時已經熔煉可溶解六份之鋅礦以此混物與鐵化合時則鋅幾完全分出而為蒸氣而殘物則為渣滓與硫化鐵硫化鐵復可用之為熔劑曾利用此法於 Silesia 地方者為 Thomsor-Fitz Gerald 抵抗電爐，如圖 181。R R 為固定之炭精抵抗物即為電爐之頂乃以錐形炭條疊成電爐中須為不氯化之空氣不然則炭條易

於燃燼，故其上以燒過之鎂礦砂 (Magnesite) 蓋之，使空氣不能進入而熱氣不致逃出。炭精抵抗物以其放射之熱，被及礦物與熔劑等而生反應，所蒸出之鋅則通過於凝冷器而成固體。

Johnson 製鋅電爐 如圖 182, C 為熔煉室，有三個炭精電極，裝載漏斗與卸載兩口。其兩個電極之由頂而入者可以移動，其第三電極則成底之一部分。煉鋅之原料混合物，由漏斗加入，熔煉反應後則熔煉之鋅沉下於底 L 層，而熔煉之渣滓浮於其上為 S 層。所用原料為焙過之鎂，主要者為氯化鋅與氯化鐵，與還原劑之炭及熔劑之石灰相混，所蒸出之鋅氣則由通道入於塔 T。塔內裝以碎炭，以電流通過電極 E E 而熱至 1000°C 。此乃用以還原二氯化炭為一氯化炭，使鋅之蒸氣不致為所氯化。氣體由塔下降而入凝冷器 F F，凝冷之熱度適足以保存鋅之熔煉器中有抵版，以空管管冷卻之。鋅成液態之鋅則採集於 Z。

Thierry 煉鋅爐 乃用以還原純淨之氯化鋅為鋅。如圖 183, H 為原料加入之漏斗，O 為加入之原料即炭與氯化鋅之混合物，落於炭精抵抗物之上。原料未加入於漏斗之前，先在 T T 盤中熱之。電流通過抵抗物後，則發生電熱，使氯化鋅還原為鋅。所發生鋅之蒸氣與一氯化炭則通過橫式凝冷器 C C，器中盛有粗塊焦炭。抵抗物中之炭與其相近之焦炭在高熱時，并使蒸發之氯化鋅與二氯化炭均被還原，而較冷部分之焦炭則以其面積之大，用以凝結氣態鋅為液態鋅，而不能凝結之氣則通過 P P 延長器。若有尚未凝結之鋅，則更在此凝結，而一氯化炭逃出時即被燃燒。鋅之凝結於 C 者，有時須下用火熱之，使常為液體，庶能連續流卸之。

銅 之氯化物亦可用電爐還原之為單體金屬，惟其中常雜有之氯化鐵則不好還原之為金屬，因鐵乃為雜物，故須令在渣滓中。

如是則選擇還原法尙矣。選擇還原以在電爐中爲易於調節硫化物之金屬亦可用電爐精煉之。

鎳 應用電爐以精煉鎳之氯化物爲單體鎳，已曾實行於美國 North Carolina 省 Webster 城之 Consolidated Nickel Company。所用原礦爲鎂與鎳之水化矽酸物成分不一，普通含有 2% 以下之鎳。以鑛物與焦炭同在電爐中熔之而得鎳鐵矽銻 (Nickel-ferrosilicon) 而渣滓中則含矽、鋁、鎂、鈣、鎳等，今舉一例。

合金

| | % |
|---|-------|
| 鎳 | 13—14 |
| 鐵 | 55—57 |
| 矽 | 24—27 |

渣滓

| | % |
|-------|---------|
| 矽 | 40—45 |
| 鋁 | 20—40 |
| 氟化亞鈦 | 0.5—2 |
| 氯化鈣 | 3—10 |
| 氯化鎂 | 15—20 |
| 氯化鎳 | 0.4—0.8 |
| 鹼類氯化物 | 5—9 |

所用電爐爲 Morrison 計劃，如圖 184 C 爲熔炸室，有炭精底 H，用爲一電極，由爐頂懸入之炭條數枝 E E 則用爲他電極。原料由高窰之頂落入，焦炭則由近於電極之 D 漏斗加入，庶電極之銷耗可以減少。噴氣口 A A 通入空氣，以助可燃燒氣體之燃燒。此爐乃以噴氣爐與尋常熔煉電爐合併而計劃，故特表出。

錫 空錫鐵片之用於製罐頭等物者，用後亦可用電爐以熔烱以分出所含之錫。至於由礬煉錫若用尋常之噴氣爐則揮發之損失頗大，若用尋常之倒焰爐則還原不完分，而錫之價值頗高，故電爐甚為合用。

鉛 易由其礦物中煉出，惟用尋常之噴氣爐則揮發之損失太大，若用倒焰爐則不大經濟，故亦有用電爐者。

電爐冶金參考書

- (1) Borchers-Electrometallurgy
- (2) McMillan and Cooper-Electro-Metallurgy.
- (3) Kershaw, J. B. C.-Electro-Metallurgy
- (4) Watt, A-Electro-Metallurgy Practically Treated.
- (5) Richards, J. W.-Metallurgical Calculations
- (6) Rodenhauser and Schoenawa-Electric Furnaces in iron and Steel Industries
- (7) Borchers and McWilliam-Electric Smelting and Refining

第七章

電燈

電燈 (The Incandescent Electric Gl w Lamps) 爲一玻璃球包圍耐火物細絲數條，可爲電流通過所熱而放光。球中之空氣尋常被抽去而幾至真空，有時亦用他種氣體裝入。電燈之製造雖非屬於電氣化學，而其作用乃與抵抗電爐相同，又所用細絲耐火物，大有研究之價值。所用玻璃爲鈉玻璃之含鉛頗富者。接電入球之絲爲銅，藏入玻璃之絲爲合金之與玻璃有同等膨脹係數者。所用合金有鐵鎳合金 (ferro-nickel)，代鎢合金 (platinoid) 含有銅、鋅、鎢及鎳，Partinium 合金含有鎢、鋁、錫、銅及鎂。由藏入玻璃之合金絲至與發光絲相接處，則用含鎳之絲。發光之絲有用炭者，亦有用金屬者。金屬絲之相接較易，若鎳絲與炭絲之相接，如係低壓電流，則用特種漿之含有筆炭與糖者，如係高壓電流而須強固，則以接處浸於液體氫炭化物如 ligroin 或 benzene，再通過電流，則有電弧跨過兩絲間之隙，使氫炭化物分解，以沉下炭於連接之處，頗爲堅固。

球內空氣之抽去，須用特製之抽氣筒，通用之抽氣筒列下，

抽氣筒 抽氣至剩下於球若干氣壓

| | | |
|----------------|----------|-----|
| Geisler | 0.0085 | mm. |
| Sprengel (五管式) | 0.000006 | mm. |
| Geryk (用油式) | 0.0002 | mm. |
| Töpler (新式) | 0.00009 | mm. |

炭絲之電燈球尋常抽至剩下 0.005 mm 之氣壓。舊時炭絲乃以竹絲或棉絲燒成，但現時乃以棉毛溶解於氯化鋅之濃溶液而成濃厚之深綠色液，乃以此液用壓力壓過浸於酒精之細孔版，通過後則纖維之細線沉下，在空氣中乾燥後，先抽成標準之粗細，捲於

瓷架或金屬架而浸於一坩堝中之筆炭熱 2000 °C，則得純炭絲。此法謂為 “Metallising”，再以之置於玻璃瓶中，中置可易揮發之氫炭化合物如 lignin 或 benzene，通過電流於炭絲，熱至紅熱，則有堅硬之炭沉澱於炭絲，使其粗細均勻，有均勻之阻電力。

炭絲電燈每燭光須耗電力 3 Watt Metallising 炭絲電燈則每燭光耗 2.5 Watt，故效率頗低。若改用金屬絲，則如 tantalum 金屬製者，每燭光只耗 1.7 Watt，鎢製者只耗 1.25 至 1 Watt。效率最高者則有氧氣之鎢絲電燈，每燭光只耗 0.5 Watt。金屬電燈絲乃 Welsbach 在 1898 年所發明為 Osmium 金屬所製。其他可用之金屬有

| | | | |
|---|------------|----|--------------|
| 鉭 | Tantalum | 熔點 | 2910° C |
| 鈾 | Thorium | | 1,7000° C 以上 |
| 鎢 | Tungsten | | 3,080° C |
| 鎢 | Molybdenum | | 2 450° C |
| 鈷 | Zirconium | 大約 | 1 3000° C |
| 鈦 | Titanium | | 1,795° C |

金屬之最適用者為鉭與鎢。鉭製電燈，均用抽成之絲。電燈鎢絲之製法多種，其一替代法乃以鎢粉與有機物如樹膠類相混而壓過細孔，再以之在含有可揮發之鎢化合物如氫氧化鎢及少量氫氣之空氣中，通過電流於鎢絲後，則絲中之炭為分解而出之鎢所替代而成純鎢之絲。（德國專利權 184 379, (1905), 英國專利權 11,949 (1905). 第二法為汞合法（美國奇異電氣公司 General Electric Company）以鎢粉與鎢汞合金相混而壓過細孔，鎢與汞可以揮發而去，剩下純粹之鎢（英國專利權 18 745; 18,748 (1906); 5,567 (1907). 應用膠體鎢（Colloidal Tungsten），英國專利權 28,154 (1904). 乃以粗面之鎢桿兩條，懸於水中，電流通過

而成電弧於兩條之距離罅隙，則得鎢之膠性溶液，蒸發至濃厚而後，經過細孔以得絲。最近美國奇買電氣公司發明製造抽成鎢絲之法 (1914)。純粹之鎢在鍛鍊熱度時易碎，但在白熱時則可打而抽之法，以氯化鎢在 $1,000^{\circ}\text{C}$ 時用純粹之氫氣還原之，所得之鎢須完全無氮化物、鐵、錒之存在，而只能有極微跡之硫、磷、銻、砷或錒，又炭之成分必在 0.05% 以下。鎢粉再以每方 cm 5,000 kilo 之大壓力壓成桿狀，在爐中漸漸熱至 1000°C ，爐中有氫氣之氣流通過，更在電爐中熱至 2850°C ，近於鎢之熔點。如是所得之鎢，尚是易碎，須在 1200° 至 1300°C 時打棍之，然鎢易受氯化，打棍更須在氫氣之氣流中，於是抽成細絲，抽絲時并宜以煤氣之燈熱燒之，使熱度在 $400 - 650^{\circ}\text{C}$ 。鎢與他金屬之合金如鎢鈦合金 (Thorium-Tungsten Alloy) 亦有用之。

電燈泡中若不用真空而以懶惰之氣裝其中 (美國 Langmuir 與 Orange, 1915) 則效率更為增高。尋常所之惰氣為氬，故稱氬泡 (Nitrogen bulb)

今列各種絲之比較表如下

| | 每 Hefner 燭力 所耗電力 | 每方 mm 面積所 發出之 Hefner 燭力 | 灼熱度數 | 熱時與冷時抵 抗力之比較 |
|--------|---------------------|----------------------------|----------|-----------------|
| 炭 (C) | 35 | 0 154 | 1,800° C | 0 5 |
| 銀 (Os) | 15 | 0 331 | 1,900° C | 8 94 |
| 鉍 (Ta) | 16 | 0 307 | 1,700° C | 6 07 |
| 鎢 (W) | 1 15 | 0 441 | 2,150° C | 12 12 |

電燈參考書

- (1) Ram, G. S-The Incandescent Lamp and its manufacture 1893
- (2) Fleming, J. A-Electric Lamps and Electric Lighting 1899
- (3) Weber C. H-Die Kohlegluhfaden für elektrische Glühlampen 1907
- (4) Weber C. H.-Metallädenglühlampen 1914
- (5) Barham G. B.- The Development of Incandescent Lamp, 1912
- (6) Hutchinson, R. W.-High Efficiency Electrical Illuminants 1911

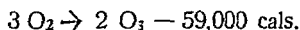
第三編 電射

第一章

臭氣 (Ozone)

臭氣爲三原子之氧氣 (Triatomic Oxygen) 每容積之氧氣只含有二個原子之氧 (O_2) 時其同容之臭氣則含有三個原子之氧 (O_3) 惟其中之第三個氧原子易與他物化合而氧化之故臭氣爲最良之氧化劑在工業及科學上之應用頗廣其製法可分爲四種

(一)熱力法 (Thermal Method) 以氧氣變爲臭氣氣則吸收熱，如



故熱度增加爲臭氣生成之要素 Nernst 之法以十分乾燥之空氣氣流使與電熱之非金屬物質 (即所謂 Nernst filament 者) 相接觸但熱度過高則臭氣反被分解欲減少此高熱分解臭氣之作用須使空氣通過之速度增加使其只以瞬息之時間暴露於高熱而後迅速冷卻之此法不能實用因所成臭氣之濃度太低故也 F. Fischer 法以灼熱之 Nernst filament 浸於液態空氣中此爲最良之熱力製臭氣法

(二)電解法 (Electrolytic Method) 若以水溶液電解之而在陽極之電流密度甚高時則所發出之氧氣乃爲臭氣 Kremann 以爲淡硫酸之水溶液最爲適用若欲增加出產之效率而保護陽極不致易壞須使陽極旋轉或以流水灌流陽極之中以冷卻之若再欲使產率增加須以不傳電之物質遮蓋鉑陽極而只令一長條暴露所用電流乃爲直流但據最近 Archibald 與 Wurtemberg 之紀錄則直流與交流合用可比只用直流之產率增加三百倍因交流之作用有如一種 Depolariser 交流之循環愈速則臭氣之產率

亦愈大

(三)光化法 (Photo-Chemical Method) 以越紫色界之光線 (Ultra-Violet Light) 照耀氯氣或空氣則變為臭氣此光線之波長 (Wave-length) 甚短可以汞燈 (Mercury lamp) 發生之燈為石英石 (Quartz) 所製因石英與玻璃不同可以透明越紫光線 Potter (美國專利權 845965) 之臭氣器即以石英之汞蒸氣燈外套以玻璃界於玻璃與石英之間則空氣由螺旋之道導入

(四)電射法 (Electrical Method) 電氣法可應用工業者為電射法即以乾燥空氣使受高壓靜電射 (Silent high tension electric discharge) 之作用此法臭氣之製成究係恃氣體電解作用或為過紫界光線作用紛紛辨論不一但以後者為較近理今將各種臭氣器分述如下

(a) Siemens Halske 法 (圖 185)

以六枚或八枚臭氣管 (Ozone tubes) 橫置或豎置於一鐵箱中，有水流通以供冷却之需每臭氣管為一玻璃管包圍一鉛管而成，鉛管乃連於交流而玻璃管則由周圍之水及鐵箱之邊與地連接，以減少電觸之危險空氣入箱之下部經過臭氣管後則由箱之上部昇出者即為臭氣空氣電射之色為藍在暗室中可以辨別有玻璃窗以供視察而調制臭氣器所須之電流

(b) Otto 法新式之 Otto 器如圖 188 為一外箱內安置一繹之玻璃片每相間之面以錫箔鋪之而片與片之間則隔以非傳電體通電時空氣流過則被變為臭氣

(c) Tindal-de Vrise 法如圖 186—187 為 De Vrise 式每臭氣器為橫置之半長筒形金屬槽以玻璃之蓋固密封之而外有水套 W W' 為水之出口以狗牙邊之半圓形金屬片數張由玻璃蓋懸入共為一電極金屬槽乃連接於地為他電極因欲免除發生火

花故以高抗電管一隊中藏甘油與水而接於電環靜電射乃通過於半圓形之高壓電極與水冷之金屬槽內面欲變臭之氯氣則流通於高壓電極之間 A. A' 爲空氣之出入口尋常以五個或六個臭氣器繹絡相連而排列應用圖 189 爲相似之臭氣器乃 Tindal 式。

(d) Abraham-Marmier 法 如圖 190 此臭氣器之電射面積爲玻璃版之外面面積乃爲通過於其周圍不透空氣金屬箱中之水所冷却水用爲傳電體乃與高壓之電極相接觸因欲免除電流有只通過水而不發生電射於玻璃版面積之弊故以數個水淋 (Water Showers) 爲高抵電物。

(e) Vosmaer 法 如圖 191 此臭氣器爲一連之平行管所成每管有一平形及一鋸形之電極兩極相距離有一定因不欲有火花通過故以 Condenser C 及 Induction Coil L 安置於電環之中。

(f) Howard-Bridge 法 如圖 192 其電射空間乃爲兩個同心之長圓筒所包圍外筒爲玻璃以鉛裡之內筒爲金屬有多孔用通空氣。

(g) Gérard 法 如圖 193 此臭氣器爲兩個同心玻璃筒約一 Meter 長電極乃以金屬箔固着於外筒之外面與內筒之內面空氣由內筒上昇至頂更由兩筒之間下降則氯氣已變爲臭氣矣尋常以十個玻璃筒排置於寒冷箱箱中盛油而不用水者因油爲非傳電體若遇玻璃管破裂時電流不致傳於他處又每玻璃筒之外更有較闊大之錐筒包圍之用以增加油之流動并用如蓄電器 (Condenser) 而使臭氣易以生成。

臭氣之應用 於精純水者最廣因其有殺滅微菌之能力蓋有害之微菌與有機物均被氯化也現今通用精水之法有

- (1) 氯氣(或溴)爲殺菌劑
- (2) 沙濾
- (3) 過紫界光線
- (4) 臭氯

沙濾爲最普通之法用得尋常應用之水飲料水多曾用氯氣取理，以繼沙濾過紫界光線之應用，雖大有進步而尙不能通行臭氯。之用於精水，因其性強無毒精成之水又無留存有害之殘物，并比較爲不易溶解，故不致用過度，亦不侵略水中所溶解有用之鹽類與土鹼類之鹽完全不變，正鐵鹽亦不變，惟亞鐵鹽及亞錳鹽則被氯化而沉下，凡有機物均被毀完，因欲減少臭氯之耗費，故先以機械或化學方法除去之而後施以臭氯。

臭氯精水廠須有 (1) 臭氯器 (Ozonizers) (2) 沙濾 (Sand filters) (3) 臭氯化塔 (Ozonizing towers) (4) 純水儲池 (Reservoirs For Purified Water) 各種臭氯器已經述明矣，今所應討論者即臭氯化塔，是因臭氯甚難溶解於水，故須設法使臭氯氣與水互相密觸。

(一) 面積接觸法 (Surface Contact) 例如 Siemens-Halske 塔 (圖 194) 塔中盛以石塊，濾過之水由頂滴下，同時臭氯氣由塔底通上，與細分之水相遇，未被吸收之臭氯則仍回於臭氯器。Abraham-Marmier 塔亦屬此類，此法多爲下法所代替。

(二) 密切混合法 (Emulsification) 例如 Otto 塔 (圖 195) 以濾過之水用力壓入小室 (由 B 而入) 室中有小孔通於臭氯器，如是則臭氯爲水所吸入 (由 A 而入) 欲使二者完全混合，故令經過十五尺長之管，因水受壓力增加，而臭氯化之水較易爲所吸收。

Howard-Bridge 式亦以水吸收臭氯，如圖 196 水入第一 U 形灣管，即由 (a) 吸入臭氯化空氣，臭氯被水吸收，而所殘之空氣，則

由 (b) 孔而逃出新鮮之臭氣化空氣乃由臭氣器 (c) 而吸入與水混合同經過第二 U 形管與抵版所成之道而出精水器但所餘未用之臭氣化空氣則由採集於 (d) 復經 (a) 爲水所吸入於第一 U 管此法甚爲經濟因不用壓力以打入臭氣凡打壓臭氣之唧筒 (Pump) 均易漏涉因所用之潤滑油易爲臭氣所氯化也

(三) 注射法 (Injection) 例如 Siemens-de Vrise 臭氣化塔圖 197 塔爲鐵製內裡以玻璃以多孔之假象牙片 (Celluloid) D, E 橫分爲數層臭氣化空氣由塔底壓入 (A) 濾過之水亦由 (B) 入相混而同時上昇上昇之泡遇多孔橫片則細分而與臭氣密切混合若調制水入之速度則具與臭氣相接觸之時間可易節制圖中 F 爲水之出口 G 爲用過臭氣之出口 C 爲窺窗

Vesmaer, Gerard 及 Tindal 塔均屬此類

Ozonair 臭氣器以一連雲母片安置於一箱每片之兩面均以一種鋁合金之絲網鍍之用爲電極所用之淨水塔則應用上述三法而合併之以水噴灑於塔頂即與臭氣相接獨水乃落下而經過裝於塔中之玻璃球與由下而上昇之臭氣氣相遇在塔底有盛水槽臭氣由水底吹入至若干次後水始完全潔淨

水受臭氣之處理後須令由高層層流下俾暴露於空氣庶過量之臭氣可由水中發去近來有家用之臭氣器用安置於自來水龍頭則塞開水流時即有臭氣生出而殺除水中之微菌塞閉後則臭氣亦停止發生平均計之每立方 Meter 之水須 2 gm 之臭氣始能完成作用惟低者只須 $\frac{1}{2}$ 而多者須至 8 gm, 甚不一定全視水之淨潔與否爲斷由臭氣器中製成臭氣化空氣中之臭氣成分亦大約每立方 meter 空氣含有 2 gm 臭氣故所須臭氣化空氣之容量與所欲精煉水之容量大約相等在歐洲大陸如 Petrograd,

Paris, Florence, Nice 等大城多用 Siemen-Halske, de Vrise, 或 Otto 式而在英國則多爲 Ozonair 式惟英國應用臭氣之廣不及歐洲 Vosmaer 及 Howard-Bridge 式爲美國產多用於 Canada 及美國

空氣之潔淨 擁擠之房間所以不合衛生者並不全因炭氣之增加而由肺中及皮膚所發出之惡濁有機物質實爲不適之主要原因若通入少量臭氣於房中則此種有機物均被氯化又尋常房中若加入少量之臭氣亦使人覺得舒服而暢快但房內空氣中之微菌則不能如是除去因須較高之臭氣濃度而非人類所能承受若空氣先受臭氣之作用而後入房則亦可除大部分之微菌

大建築如公事房、工廠、醫院之在歐洲者常應用臭氣以潔淨空氣德國之 Siemens-Halske 公司與英之 Ozonair Ltd. 公司均專門此項設備如英國中央倫敦鐵路之地道圖 198 空氣之供給由外而入經過絲網濾屏 F 爲水霧 (Atomized Water) 所沖洗而溫度亦因之較低一小部分之空氣乃先令乾燥而後通入臭氣器 O 再吸入於混合箱 M, 遇其餘尚潮濕之空氣互相混合以入新鮮潔淨空氣之供給孔道更由分管以達各室例如由 A 管可送空氣至廁所之類圖中 C 爲發電機, T 爲變壓器, E 爲電動機用以轉動風扇

釀造時以臭氯化空氣通入於醱酵室可以增加釀母之能力因臭氣能除去有害釀母之微菌也清潔酒桶、酒管及裝酒瓶時亦用之臭氣亦用於工業上由 Isoeugenol 製造 Vanillin 及製造假樟腦其漂白性質亦利用於油脂去色、精糖及漂細布保存木質、皮革、烟草、茶葉等亦用之

臭氣參考書

(1) Briscoe, H. V. A.—Ozone and Hydrogen Peroxide.

-
- (2) Ziegenbery—Die elektrische Ozontechnik, 1910
 - (3) Erlwein—Herstellung und Verwendung des Ozons
 - (4) Erlwein—Les Methodes d' épuracion de l' Eau-Par l' electricite
1912
 - (5) De La Coux—L' ozone et Les Applications Industrielles 1910
 - (6) Dougal —Production Electrique de l'ozone
 - (7) Donand Chisholm—Water Purification

第二章 電氣沉澱

電氣沈澱 (Electrical Precipitation), 乃應用電射由氣體沉下浮游於其中固體細粒之法則也。蓋燃燒爐中所發出之氣體常帶烟塵, 至為污垢可惡。故 1824 年, Hohlfield 即提議電射法以除去之。惟事隔甚久, 均不能使此法在工業上可以應用。直至美國 F. G. Cottrel, 始行成功。時在 1910 年, 曾得美國專利權 866843; 89-5729; 945917; 1016476; 1035422, 1067974 等。故今通稱為 Cottrel 法。此法之理論, 習物理學者當均熟知。即以氣體中之烟塵令與通過高壓電流之細尖端相接觸, 則烟塵細粒, 得與細尖端同性之電。據電學原理, 同性相拒, 異性相吸。於是被電之烟塵細粒, 為同性電之細尖端所拒, 同時又為異性電之大電極版所吸。此電極版之電壓較底, 烟塵細粒之電, 乃卸於此, 而細粒於以由浮游漂懸之狀態而沉澱。以下電極版尋常為鉛或鐵, 所沉澱之物, 可以水洗去, 或由搖動以脫之。其他高壓之電極, 即前所謂細尖端者, 乃以雲母片 (mica) 或不灰木 (石棉 asbestos) 為之。此物之纖維, 即利用之細尖端也。所用電流應為直電, 可用 rectifiers 機器由交流變得。在雲母或石灰木電極之電壓, 有時高至 100,000 volts。

不特氣體中之固體細粒, 可用電射沉下, 即其中之液體細球亦。可如是沉澱之。例如應用濃硫酸或發烟硫酸之處, 常有硫酸細球浮懸於煙霧之中, 失去至為可惜。若用電射沉澱以回復之, 則電氣沉澱之工廠建築雖費, 不久則所回復之硫酸, 可以還本而得利。煉銅廠中煉礦所發出之氣, 設為氯化硫之氣等, 常含有易揮發之貴重金屬塵埃, 最好以電氣沈澱法收回之。圖 199 及 200 為美國加省 (California) Coram 城之某煉銅廠名 Balaklala Copper Works 之電氣沉澱設計。有 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 共九座沉澱室。A 及 B 為由冶金爐領入燒氣之道, 經 C 道而分入。

於九個之沉澱室沉澱後，殘氣經 D 道而出，再經風扇房 G 而至烟由 (Stack) K，烟由約 250' 高，直徑 18' 風扇乃用以加入空氣，使燃燒氣中所含之二氯化硫濃度，可不太濃，因欲沉澱之效率甚高，氣體中只可至多含有百分一之四分之三 SO_2 E 為節氣閘 (damper)，其開閉多少，可以調節氣道之氣流速度，F 為轉風扇 G 之電動機，每個 300 馬力，而風扇則 180' 大，J 為變電室 (Rectifiers Building)，36' × 98'，有變電機五套，其中 I 為變壓器，圖 200 為每沉澱室之截面，雙線用以代表採集電極，每極 5 寸寬，10 長，為第 10 號片鈦所製，虛線則用以代表高壓電極，尋常每秒鐘有 200,000 至 300,000 立方尺之氣體在 130 至 150° C 時通過此沉澱裝置，每天 24 時可採集 6 至 8 噸沉澱物質。

水泥工廠中由窖所發之廢氣，舍有多量之氯化鉀 (K_2O)，可用電氣沉澱之為肥料，如英國加省近於 Riverside 鎮之 Riverside Portland Cement Co.，每日可以電氣採集 100 噸灰塵，其他之煉銀、煉錒、煉砒等廠多應用之，由長石中 (feldspar) 採取可揮發之鉀灰 (Potash)，在美國潘省 (Pa.) 之 Catasauqua，亦利用電氣沉澱，在美國麻省 (Mass.) Worcester 鎮之美國鋼絲公司 (American Steel Wire Co.) 之北廠，亦利用以採集可揮發之鹽酸，此不過略舉數例，其他工廠之用以回復副產物，今已漸漸設立多所。

粗製石油含水與油之密切混合物，有時甚難分之為兩層，亦有利用電射之法，與上述電氣沉澱之理由相似者，此種石油脫水之法，在美國加省，為三藩市 (San Francisco) Petroleum Rectifying Co. 所採用。

附 錄

| 元 素 | 符號 | 中名 | 原子量 | 原子價 | 電化等量 每 Ampere hour 可分出若干 gram | 熔 點 °C | 沸 點 °C |
|-----------|----|----|--------|-----|-------------------------------------|-----------|-----------|
| Aluminium | Al | 鋁 | 27.0 | 3 | 0.3354 | 658.7 | 1800.0 |
| Antimony | Sb | 銻 | 120 | 3 | 1.4949 | 630.0 | 1460.0 |
| Argon | A | 氬 | 39.9 | 0 | — | -189.3 | -186.0 |
| Arsenic | As | 砒 | 74.96 | 3 | 0.9324 | 850.0 | 450.0 |
| Barium | Ba | 鋇 | 137.37 | 2 | 2.5619 | 850.0 | — |
| Bismuth | Bi | 鉍 | 209.0 | 3 | 2.5992 | 271.0 | 1440.0 |
| Boron | B | 硼 | 10.9 | 3 | — | 2350.0 | 3500 |
| Bromine | Br | 溴 | 79.92 | 1 | 2.9814 | -7.3 | 58.75 |
| Cadmium | Cd | 鎘 | 112.40 | 2 | 2.0355 | 320.9 | 778.0 |
| Caesium | Cs | 鐳 | 132.81 | 1 | — | 26.0 | — |

| | | | | | | | |
|------------|----|---|--------|---|--------|-----------|--------|
| Calcium | Ca | 鈣 | 40.07 | 2 | 0.7477 | 810.0 | — |
| Carbon | C | 碳 | 12.05 | 4 | 0.1118 | >3600.0 | 3700.0 |
| Cerium | Ce | 鈰 | 140.25 | 4 | — | 623.0 | — |
| Chlorine | Cl | 氯 | 35.46 | 1 | 1.3230 | —101.5 | —37.6 |
| Chromium | Cr | 鉻 | 52.0 | 3 | 0.6476 | 1520至 | 2200.0 |
| Cobalt. | Co | 鈷 | 58.97 | 2 | 1.1000 | 1610 | — |
| Columbium | Cb | 鈷 | 93.1 | 5 | — | 1950—2200 | — |
| Copper | Cw | 銅 | 63.57 | 2 | 1.1858 | 1083.0 | 2100.0 |
| Dysprosium | Dy | 鐳 | 162.5 | — | — | — | — |
| Erbium | Er | 鐳 | 167.7 | — | — | — | — |
| Europium | Eu | 鈾 | 152.0 | — | — | — | — |
| Fluorine | F | 氟 | 19.0 | 1 | 0.7085 | —223.0 | —187.0 |

| 元 素 | 符號 | 中名 | 原子量 | 原子價 | 電化等量 每 Ampere hour 可分出若干 gram | 熔 點 °C | 沸 點 °C |
|------------|----|----|--------|-----|-------------------------------------|-----------|-----------|
| Gadolinium | Gd | 釷 | 157.3 | — | — | — | — |
| Gallium | Ga | 鎳 | 70.1 | — | — | 30.1 | — |
| Germanium | Ge | 錳 | 72.5 | — | — | 958.0 | — |
| Glucinum | Gl | 鎔 | 9.1 | — | — | 1280.0 | — |
| Gold | Au | 金 | 197.2 | 3 | 2.4524 | 1063.0 | 2100.0 |
| Helium | He | 氦 | 4.002 | 0 | — | -271.9 | -268.8 |
| Holmium | Ho | 鈹 | 163.5 | — | — | — | — |
| Hydrogen | H | 氫 | 1.008 | 1 | 0.03764 | -259.0 | -252.8 |
| Indium | In | 銻 | 114.8 | — | — | 154.5 | 1000.0 |
| Iodium | I | 碘 | 126.92 | 1 | 4.7353 | 114.0 | 184.35 |

| | | | | | | | |
|------------|----|--------|---|--------|---|----------|--------|
| Iridium | Ir | 193.1 | 4 | — | — | 2300.0 | 2850.0 |
| Iron | Fe | 55.84 | 2 | 1 0416 | — | 1530±5 | 2450.0 |
| Krypton | Kr | 82.92 | — | — | — | —169.0 | —151.7 |
| Lanthanum | La | 139.0 | — | — | — | 810.0 | — |
| Lead | Pb | 207.20 | 2 | 3 8654 | — | 327.4 | 1525.0 |
| Lithium | Li | 6.94 | 1 | 0 2622 | — | 186.0 | 500.0 |
| Lutecium | Lu | 175.0 | — | — | — | — | — |
| Magnesium | Mg | 24.32 | 2 | 0 4531 | — | 651.0 | 1120.0 |
| Manganese | Mn | 54.93 | 2 | 1 0255 | — | 1260.120 | 1900.0 |
| Mercury | Hg | 200.6 | 2 | 7 4840 | — | —38.87 | 357.0 |
| Molybdenum | Mo | 96.0 | 2 | 1 7900 | — | 2250.0 | 3350.0 |
| Neodymium | Nd | 144.3 | — | — | — | 840.0 | — |

| 元 素 | 符號 | 中名 | 原子量 | 原子價 | 電化等量 每 Ampere hour 可分出若干 gram | 熔 點 °C | 沸 點 °C |
|------------|----|----|--------|-----|-------------------------------------|-----------|-----------|
| Neon | Ne | 氖 | 20.0 | 0 | — | -253.0 | -245.9 |
| Nickel | Ni | 鎳 | 58.68 | 2 | 1.0946 | 1452, ±3 | 2450.0 |
| Nitron | Nt | 氣 | 222.4 | 0 | — | -71.0 | -62.0 |
| Nitrogen | N | 氣 | 14.008 | 3 | 0.1742 | -210.5 | -195.7 |
| Osmium | Os | 鎳 | 190.9 | — | — | 2700.0 | 2950.0 |
| Oxygen | O | 氣 | 16.00 | 2 | 0.2985 | -218.0 | -183.0 |
| Palladium | Pd | 鈹 | 106.7 | 2 | 1.9951 | 1550.0 | 2540.0 |
| Phosphorus | P | 磷 | 31.04 | — | — | 44.1 | 297.0 |
| Platinum | Pt | 鉑 | 195.2 | 4 | 1.8206 | 1755.0 | 2650.0 |
| Potassium | K | 鉀 | 39.10 | 1 | 1.4584 | 62.3 | 667.0 |

| | | | | | | | | |
|--------------|----|---|--------|---|--------|---|----------|--------|
| Praseodymium | Pr | 鐳 | 140.9 | — | — | — | 940.0 | — |
| Radium | Ra | 鐳 | 226.0 | 2 | — | — | 900.0 | — |
| Rhodium | Rh | 銨 | 102.9 | — | — | — | 1940.0 | 2750.0 |
| Rubidium | Rb | 銣 | 85.45 | — | — | — | 38.0 | 696.0 |
| Ruthenium | Ru | 銩 | 101.7 | — | — | — | >1950.0 | 2780.0 |
| Samarium | Sa | 釷 | 150.4 | — | — | — | 1350.1 | — |
| Scandium | Sc | 釷 | 45.1 | — | — | — | 1200.0 | — |
| Selenium | Se | 硒 | 79.2 | 2 | 1.477 | — | 218.5 | 690 |
| Silicon | Si | 矽 | 28.1 | 4 | 0.2638 | — | 1420.0 | 3800.0 |
| Silver | Ag | 銀 | 107.88 | 1 | 4.0258 | — | 961.0 | 1955.0 |
| Sodium | Na | 鈉 | 23.00 | 1 | 0.8582 | — | 97.5 | 742.0 |
| Strontium | Sr | 銣 | 87.63 | 2 | 1.6333 | — | >Ca < Ba | — |

| 元 素 | 符號 | 中名 | 原子量 | 原子價 | 電化等量 每 Ampere hour 可分出若干 gram | 熔 點 °C | 沸 點 °C |
|--------------|----|----|--------|-----|-------------------------------------|---------------|-----------|
| Sulfur... | S | 硫 | 32.06 | 2 | 0.5980 | 112.8—119.2 | 444.5 |
| Tantalum | Ta | 鉭 | 181.5 | — | — | 2850.0 | — |
| Tellurium | Te | 碲 | 127.5 | 2 | 2.379 | 451.0 | 1390.0 |
| Terbium | Tb | 鈹 | 159.2 | — | — | — | — |
| Thallium | Tl | 鉛 | 204.0 | — | — | 302.0 | 1700.0 |
| Thorium | Th | 鈷 | 232.15 | — | — | >1700 C < Pt | — |
| Thulium | Tm | 錳 | 169.9 | — | — | — | — |
| Tin | Sn | 錫 | 118.7 | 2 | 2.2144 | 231.9 | 2270.0 |
| Titanium | Ti | 鈦 | 48.1 | 4 | 0.4490 | 1795.0 ± 15.0 | 2700.0 |
| Tungsten ... | W | 鎢 | 184.0 | 6 | 1.1437 | 3267.0 | 3700.0 |

| | | | | | | | |
|-----------|----|---|-------|---|--------|---|----------------|
| Uranium | U | 鈾 | 238.2 | — | — | — | 3100.0 |
| Vanadium | V | 釩 | 51.0 | — | — | — | — |
| Xenon... | Xe | 氙 | 130.7 | 0 | — | — | —109.1 |
| Ytterbium | Yb | 鐳 | 173.5 | — | — | — | 1800.0(P) |
| Yttrium | Yt | 鈦 | 89.33 | — | — | — | 1490.0 |
| Zinc ... | Zn | 鋅 | 65.37 | 2 | 1 2192 | — | 419.4 918.0 |
| Zirconium | Zr | 鈷 | 90.6 | — | — | — | 1700.0(P) |

英漢名詞對照索引

| | | |
|--|---|-------|
| A | Aluminum 鋁(圖84) .. | 84 |
| Abraham-Marmier Process 亞伯拉韓與馬利爾法(圖 149) 200,201 | Aluminum Co of America 美洲製鋁公司 | 84 |
| Abrasive 磨擦料 140 | Aluminum & Magnesium gesellschaft 鋁鎂製造公 司 | 90 |
| Accumulator, lead 鉛極蓄 電池 35, 42 | Andum 鋁剛石 | 145 |
| Acetylene 電石氣 151 | Ammonium Alum 鉍礬 .. | 59 |
| Acheson electric furnace 亞 基生氏電爐 130, 138 | Ammonia process 氨化法 163, 164, | 171 |
| Acheson graphite 亞基生筆 炭,人造筆炭 143 | Ammonium hydrosulfide 氨硫化銨 | 66 |
| Acids 酸類 7, 14, 17 | Amorphous phosphorus 非 結晶磷 | 149 |
| Acid storage battery 酸性 蓄電池 43 | Ampere 安培為電流之單位 | 9 |
| Acker cell 亞克爾電池(圖 79) 101 | Ampere-manometer 量電池 | 31 |
| Aduction 氯化 8 | Anaconda Co. 安奈康打公 司 | 78 |
| Air purification 空氣淨潔 法(圖198) .. . 203 | Analysis | 69-70 |
| Alby furnace 愛倫背電爐 (圖132) 150 | Anions 陰游子 | 8 |
| Alkalies 鹼類 7, 15, 92 | Anode 陽極, 正電極 .. . | 8 |
| Alkaline storage battery 鹼性蓄電池 44 | Anodic oxidation 陽極化 作用 | 22 |
| Allen-moore cell 阿蘭與木 爾電池 113 | Anthraquinone .. . | 123 |
| Alloys 合金 182 | Antimony refining 錫 鑄 | 83 |
| | Arc electric furnace 弧光 電爐 | 128 |
| | Arc process 電弧法 .. . | 158 |
| | Arsenic electric furnace 亞 砷 | |

| | | | |
|----------------------------|---------------|------------------------------|------------|
| 星電爐(圖115b) | 133 | 池 | 37-38 |
| Ashcroft cell 竣賜確落梯 | | Billiter-Leykam cell 璧氏 | |
| 電池(圖58) | 88 | 賴氏電池(圖78) | 97, 101 |
| Atomic Weights 原子量 | | Billiter-Siemens cell 璧氏 | |
| Aussig-Bell cell 歐石鐘形 | | 西氏電池(圖67) | 97 |
| 電池(圖75-77) | 101 | Bipolar electrodes 雙性電 | |
| Azo-dyes | 162 | 極 | 49, 111, |
| | | | 115 |
| B | | Birkeland-Evde furnace 佈 | |
| Back E. M. F. 反背電壓 | 19 | 氏愛氏電爐(圖140-141a) | 159-160 |
| Badische Aniline-und soda- | | Bismuth | 83 |
| fabrik 拔地沙化學藥廠 | 93, 159, | Bisulfite of sodium 重亞硫 | |
| | 161 | 酸鹼 | 56 |
| Balback-Thum Process 鮑 | | Black phosphorus 黑磷 | 149 |
| 氏與洞氏法(圖52)... .. | 80 | Bleaching Powder 漂白粉 | 106, 108 |
| Barrum 鋇 | 90 | Bleaching solution 漂白液 | |
| Batteries 電池 | 9, 30 | (圖93, 94) | 113 |
| Becker Cell 伯刻電池 | 88 | Blue powder 藍粉 | 188 |
| Bell process 鐘形電池 ... | 107 | Borcher 報赫爾氏法 ... | 41, 76, 83 |
| Benzoic acid 安息酸 . . . | 55-56 | Borcher cell 報赫爾電池 | |
| Berlin-Hagen'plate 柏林與 | | (圖57) | 88 |
| 哈真氏電極(圖17 b) ... | 44 | Borchers electric furnace | |
| Betts process 伯同氏煉鉛法 | 76, 83 | 報赫爾電爐(圖109) . . . | 130 |
| Bibliography 參考書籍雜誌 | 3, 4, 26, 46, | Borneol 訛腦 | 126 |
| | 51, 68, 70, | Bottomly-Paget 鮑氏柏氏 | |
| | 85, 116, | 電爐(圖125) | 146 |
| | 122, 127, | Bradley Lovejoy furnace | |
| | 137, 157, | 樂夫齊電爐(圖139) .. . | 158 |
| | 177, 192, | Brass plating 鍍黃銅 ... | 60-64 |
| | 197, 204. | Bromate 溴酸物 | 117 |
| Bichromate cell 重鉻酸電 | | | |

| | | | |
|--|---------|--|--------|
| Bromine 溴... .. | 117 | 116 117) | 138 |
| Bromoform | 123 | Carbo-Corundum 炭矽剛石 | 145 |
| Browne 布朗法 | 79 | Carbon bisulfie 重硫化炭 | |
| Brunner, Mond & Co. 卜內 門公司 | 78 | (圖 127-128) | 146 |
| Bucher process 卜虛氏法 | 167 | Carrier cell 概李爾電池 | |
| Bucherer 卜赫落氏燃料電 池 | 41 | (圖 58a) | 89 |
| Bunsen coulometer 本生氏 量電池(圖 4) | 29 | Castner cell 卡司梯納電池 | |
| C | | (圖 55) | 68 |
| Cadmium 鎘 | 83 | Castner-Kellner cell 卡氏 與克氏公司(圖 71).... | 98-99 |
| Cadmium cell 鎘極電池(圖 8) | 33-35 | Castner-Kellner Co. 卡氏 與克氏公司 | 86,99 |
| Calcium 鈣... .. | 89 | Cathode 陰極, 負電極 ... | 8 |
| Calcium Carbide 炭化鈣, 電石(圖 137) | 150-151 | Cathodic reduction 陰極還 原 | 22 |
| Calcium Cyanamide (圖 137)... .. | 152 | Cation 陽游子 | 8 |
| Calomel 甘汞, 氧化亞汞... | 17 | Caustic alkalis 苛性鹼 ... | 92 |
| Calomel cell 甘汞電池 ... | 35 | Caustic soda 苛性鈉 ... | 92 |
| Calomel electrode, 甘汞電 極 | 17-18 | Cells 電池 | 9,36 |
| Calorie 熱之單位 | 2,15,16 | Cement 水泥 | 206 |
| Camphor 樟腦 | 126 | Chemical Energy 化能, 化 學能力 | 1 |
| Canadian copper Co. 坎拿 大銅公司 | 79 | Chemical equivalents 化 學等量及表 | 10-11 |
| Capacity, units of, 容量之 單位表 | 2 | Chloral 氯醋氫 | 125 |
| Carborundum 炭剛石 (圖 | | Chlorates 氯酸物 | 92,113 |
| | | Chloride cell 鹽化電池(圖 18 a)... .. | 44 |
| | | Chlorine 氯氣 | 92,104 |
| | | Chloroform... .. | 123 |

| | | | |
|---|-------|--|----------|
| Chrome Yellow, 鉻黃 ... | 119 | 電池 (圖2) | 27-28 |
| Chromic acid-cell 鉻酸電池 | 37 | Copper hydroxide 氫氧化銅 | 119 |
| Circulation of electrolytes 電液之流通 (圖46) ... | 74 | Copper plating 鍍銅 . | 57 |
| Citric acid 檸檬酸 | 55-56 | Copper refining 煉銅 . | 72-75 |
| Clark cell 克拉克氏電池(圖9) | 32-35 | Corubin 鋸剛石之別名 .. | 145 |
| Colby induction furnace 肯路北城應電爐(圖162) ... | 180 | Corundum 天然鋸剛石 .. | 145 |
| Compagine Electrique du Phosphore (圖131) ... | 148 | Côte-Pierron electric furnace 舉氏皮氏電爐(圖180) | 189 |
| Complex salts 複鹽... .. | 55 | Cottrel process 郭氏電氣沉澱法(圖199-200)... .. | 205 |
| Compressor, double action 雙動氣壓機 | 105 | Coulomb 枯隆為電量之單位 | 9 |
| Concentration of Caustic soda 苛性鈉之蒸濃 (圖80) | 104 | Coulometers 量電池 | 27 |
| Conductivity 傳電度, 傳熱度 | 135 | Cowles brothers 巧路氏兄弟 | 138 |
| Conductivity of fusions 熔液之傳電性表 | 8 | Cowles electric furnace 巧路氏電爐 | 130 |
| Conductivity of Solution 溶液之傳電性表 | 6-7 | Cowles zinc distillation furnace 巧路氏蒸鋅電爐 (圖175) | 187 |
| Conductors 傳導體 | 5-6 | Cowper coles 雅辟巧司氏 | 67 |
| Contact process 氯化法 ... | 163 | Crystolon, 炭剛石之別名 ... | 141 |
| Conversion tables 度量衡能單位互變表 | 2-3 | Cupron cell 邱潑郎電池(銅電池) | 38 |
| Copper | 190 | Current density 電流密度 | 11, 21 |
| Copper Coulometer 銅極量 | | Current efficiency 電流效率 | 12 |
| | | Cyanamide | 152, 165 |
| | | Cyanide bath 氯化池 ... | 54 |
| | | Cyanides 氯化物 | 154, 167 |

| D | | | |
|----------------------------|-------|----------------------------|-------------|
| Daniell cell 鄧尼氏電池(圖 | | 直接熱單弧電爐(圖102) | 128 |
| 10) | 32,36 | Direct heating series arc | |
| Darling cell 打谷電池(圖 | | furnace 直接熱釋絡弧電 | |
| 56) | 87 | 爐(圖103) | 128 |
| Deacon apparatus 地肯器 | | Dissociation, degree of 分 | |
| 械 | 108 | 離度 | 25 |
| Decomposition voltage 分 | | Dow cell 道氏電池 .. | 118 |
| 解電壓 | 13-15 | Dry cell 乾電池 .. | 39-40 |
| Decomposition voltage Ca- | | Dujardin-Plante plate 突爪 | |
| lculation 分解電壓之計 | | 定與發蘭忒氏電極(圖17c) | 44 |
| 算 | 15-17 | Dyes 染料 | 125-126 |
| Degree of dissociation 分 | | E | |
| 離度 | 25 | Edgewood arsenal 邊木兵 | |
| De la Rue. cell 路亦氏電 | | 工廠 | 98 |
| 池 | 32,35 | Edison-Lalande cell 愛迭 | |
| De Lavel electric furnace | | 生與拉蘭得氏電池(圖14) | 38 |
| 辣發耳電爐(圖111) .. | 130 | Edison Storage battery 愛 | |
| Depolarization 脫去偏極作 | | 迭生蓄電池(圖19) .. | 41-46 |
| 用 | 19 | Edser-Wilderma Cell 愛 | |
| Diaphragms 隔膜 | 9 | 塞氏亨孟氏電池(圖74) ... | 100 |
| Diaphragm materials 隔 | | Efficiency of electrolytic | |
| 膜物料 | 9 | cells 電解池之效率 ... | 103 |
| Diaphragm process 隔膜法 | 93 | Electrical energy 電能 電 | |
| Di electric of solvents 溶 | | 氣能力 | 1 |
| 劑之誘電性 | 25 | Electric discharge 電射 ... | 1,198 |
| Dietzel Process 耐察倫法 | | Electric furnaces 電爐(圖 | |
| (圖53) | 87 | 115) | 128,131-132 |
| Dipping bath 浸池 .. | 54 | Electricity, quantity of 電 | |
| Direct heating arc furnace | | 量 | 9 |

| | | | |
|---|-----------|---|----------|
| Electric Reduction Co electric furnace 電氣還原公司電爐 (圖130) | 148 | 解傳電體 | 6 |
| Electrochemical equivalents 電化等量及表 | 10-11 | Electrolytic oxidation 電解氧化 | 21 |
| electrite 鋁剛石之一種 | 145 | Electrolytic potentials 溶解電壓, 電解電壓 | 17-19 |
| Electrodes 電極 | 8, 20, 32 | Electrolytic reduction 電解還原 | 21 |
| Electrode, Calomel 甘汞電極 | 17-18 | Electrolytic tension 溶解電壓 | 17-19 |
| Electrode, hydrogen 氫氣電極 | 17-18 | Electro-metal Steel furnace 電氣金屬煉鋼電爐(圖155) | 129, 179 |
| Electrode materials 電極物料 | 9, 136 | Electromotive force 電動力 | 13, 19 |
| Electrode moving arrangement 電極轉動裝置 (圖31) | 53 | Electron-chemical Co. 電化公司 | 86, 113 |
| Electrolysis 電解, 電解法 | 1, 8 | Electro negative 電負性 | 8, |
| Electrolysis, laws 電解律 | 9-10, | Electroplating 電鍍 | 52 |
| Electrolysis Secondary 複應電解 | 13 | Electronic conductors 電子傳電體 | 6 |
| Electrolysis, primary 單應電解 | 12 | Electropositive 電正性 | 8 |
| Electrolytes 電液, 電解液 | 5, 8, | Electrotyping 電鑄, 電型 (圖34) | 67-68 |
| Electrolytic alkali Co. 電解製鹼公司 | 94 | Electroquartz 電礮 | 146 |
| Electrolytic analysis 電解分析 (圖37-44) | 60-70 | Elements 元素 | 11 |
| Electrolytic cells 電池, 電解池 | 9 | Emery 金剛砂 | 145 |
| Electrolytic conductors 電 | | E. M. F. 即 Electromotive force 電動力 | 19 |
| | | emulsification 密切混合法 | 201 |
| | | Energy efficiency 電能效率 | 12 |
| | | Energy, unit of 能之單位 | 2-3 |

| | |
|---|---|
| Evan-Stansfield electric furnace 伊氏賜氏電爐(圖 169-170) 182 | Fleming cell 福勒明氏電池 23 |
| F | Fluorine 氟 118 |
| Faraday 發拉特為電量之大單位 16 | Fluosilicate process 氟矽酸煉鉛法 76-77 |
| Faraday's Laws, 發拉特氏電解律 9-10 | Formation, heats 合成熱 15-16 |
| Faure plate 發雷氏電極 圖 18) 44 | Frank-caro converter 佛氏卡氏變化器(圖149) 168 |
| Ferro-alloys 鐵之合金 鐵鎔 143,182 | Fuels 燃料 134 |
| Ferrochromium 鐵鉻鎔 184 | Fuel cells 燃料電池... .. 49 |
| Ferrosilican 鐵矽鎔(圖173,- 174) 183 | Fuller cell 福勒爾氏電池 (圖13) 38 |
| Ferromolybdenum 鐵鉬鎔 186 | Fulminating gold 雷金 66 |
| Ferrotitanium 鐵鈦鎔 ... 186 | Furnaces 爐 133 |
| Ferrotungsten, 鐵鎢鎔 ... 185 | Furnace, electric 電爐 ... 128 |
| Ferrovandium 鐵錒鎔 ... 186 | Fused electrolyte cell 熔液電池 101 |
| Fertilizer 肥料 152-153 | Fuscd salt furnace 熔鹽電爐(圖114)... .. 101,131 |
| Filter press cell 池壓式電池 49-50 | Fused silica 熔過砂... .. 145 |
| Filament, electric lamp 電燈絲 196 | Fusion, fused solution 熔液 G |
| Finlay cell 奮勒電池(圖 68-69) 97 | Gali-Montlaux cell 加氏與落氏電池 114 |
| Firesand 火砂 139 | Galvanoplasty 電型, 電鍍 (圖34) 67 |
| Fischer process 非氏法 83 | Garuti-Pompili cell 羅羅蒂與福力歐力電池(圖24-25) 49 |
| Fixation of atmospheric nitrogen 空氣中氮素之固定 156,158, | Gas coulometer 氣體量電 |

| | | | |
|---------------------------|---------|-----------------------------|---------|
| 池即分水量電池 | 29 | Gronwall electric furnace | |
| Gerard process 紀雷得法(圖 | | 葛郎遜倫電爐(圖155,163, | |
| 193) | 260 | 164) | 179,181 |
| Gibb cell 吉白電池(圖95) | 114 | Grove-Bunsen cell 穀老復 | |
| Gibbs-Helmholtz Theory 基 | | 與本生氏電池 | 93 |
| 氏與威氏之理論 | 16 | H | |
| Gin 秦氏電爐(圖167-168) | 182 | Haanel-Heroult electric fu- | |
| Gin-Leleur furnace 秦氏勒 | | rname 韓氏呼氏電爐 ... | 130 |
| 氏電爐(圖135) | 150 | Haasand öttel cell 韓氏與 | |
| Glass 玻璃(圖126) | 146 | 惡氏電池(圖89) | 112 |
| Grod electric furnace 奇 | | Hall 侯路氏法 | 84 |
| 落氏電爐(圖158-159) ... | 139,180 | Harber process 霞伯法(圖 | |
| Gold 金 | 81 | 145) | 164 |
| Gold plating 鍍金 | 66-67 | Hargreaves-Bird cell 蝦氏 | |
| Goldschmidt process 郭氏 | | 貝氏電池(圖63) | 94 |
| 法 | 82 | Harmet electric furnace 匣 | |
| Gouy cell 固易氏電池 ... | 32,35 | 墨梯電爐 | 130 |
| Grams 格蘭姆 又單稱克,為 | | Harrison Bros 哈力生兄弟 | |
| 公制衡之單位 | 2 | 公司 | 87 |
| Graphite 筆炭(圖122-123) | 143 | Hasencklvers cylinder app- | |
| Gravity cell 比重電池(圖 | | arates 赫星克勒夫圓筒器 | |
| 11) | 36 | 械(圖83) | 109 |
| Grenet chromic cell 格寧 | | Häusser process 效色氏法 | 161 |
| 泥氏鉻酸電池(圖12) ... | 38 | Heat of formation 合成熱 | 15-17 |
| Griesheim Elektron cell 谷 | | Helmholtz cell 威路姆孝 | |
| 利謝電解電池(圖 60-62) | 93 | 滋氏電池 | 32,35 |
| Griesheim Elektron Co 谷 | | Hempel's gas burette 韓佩 | |
| 氏電解公司 | 88,160 | 氏量氣管 | 31 |
| Grinding-Wheel 磨輪 ... | 140 | Hering electric furnace 呼 | |
| Grind-stone 磨石 | 140 | 寧氏電爐(圖112-113) ... | 130 |

| | | | |
|---|----------|---|---------|
| Herault 呵梯法 | 8 | I | |
| Herault electric furnace 呵梯電爐(圖154) | 130,178 | Imbert zinc process 亦氏製符法 | 189 |
| Hospner 法 | 71,78,70 | I. O. C. (即 International Oxygen Co. cell) 國際氧氣公司電池(圖27) | 50 |
| Hofmann Coulometer 好服孟氏量電池 | 31 | Iodine 碘 | 118 |
| Horry furnace 易電爐(圖134) | 150 | Iodoform | 123 |
| Howard-Bridge 柯氏畢氏式(圖196) | 201 | Ions 游子 | 8,23-25 |
| Hutton electric furnace 哈鴻電爐(圖115a) | 133 | Incandescent electric glow lamp 電燈 | 193 |
| Hydrogen 氫 | 47-48 | Independent arc furnace 獨立弧電爐(圖101) | 128 |
| Hydrogen-Chlorine 氫氯電池 | 22 | Induction electric furnace 感應電爐 | 128 |
| Hydrogen electrode 氫氣電極 | 17-18 | Injection process 注射法 | 202 |
| Hydrogen over voltage 氫氣過量電壓 | 20 | Insulators 隔電體 | 5 |
| Hydrogen peroxide 過氧化氫 | 120 | International Nickel Co. 國際製鍊公司 | 80 |
| Hydrosulfite of sodium 次亞硫酸鈉 | 67,120 | Iron refining 煉鐵 | 83,178 |
| Hydroxylamine 氫氯化氨 | 120 | Iron Storage battery 鐵極蓄電池 | 44 |
| Hypochlorites 次亞氯酸物 | 92,110 | Isopropyl alcohol 異三炭醇 | 125 |
| Hypochlorites of calcium 次亞氯酸鈣 | 107,110 | J | |
| Hypochlorites of sodium 次亞氯酸鈉 | 113 | Jacques cell 執厥斯電池 | 42 |
| Hyposulfite 次亞硫酸鹽 | 120 | Jaise cell 者氏電池 | 99 |
| | | Johnson electric furnace 約翰生電爐(圖182) | 130,190 |
| | | Joule 詔倫為電能之單位 | 3,10 |

| | | | |
|----------------------------|----------|--------------------------|---------|
| Jungner cell 蔣格你氏電池 | 42 | 發電爐 (圖176) | 187 |
| K | | Laws of Electrolysis 電 | |
| Kaiser Converter 剋善氏變 | | 解律 | 9-10 |
| 化器(圖150) | 169 | Lead Coulometer 鉛極量 | |
| Keeney electric furnace 京 | | 電池 | 29 |
| 氏電爐 (圖171-172) .. | 182 | Lead peroxide 過氧化鉛... | 119 |
| Kellner Cell 克氏電池 (圖 | | Lead refining 煉鉛 | 75-76, |
| 84-85) | 99,111 | | 192 |
| Keller electric furnace 克 | | Lead Storage battery ... | 42-44 |
| 路氏電爐(圖156-157) ... | 129,178, | Lead sulfate 硫酸鉛 ... | 119 |
| | 179 | Lederlin-Corbin cell 勒特 | |
| Kinetic energy 動能 運動 | | 林與郭屏電池 (圖96-97) | 115 |
| 能力 | I | Le Seur cell 勒愛電池(圖 | |
| Kistiakowsky coulometer | | 65) | 96 |
| 器跳廓司克氏量池 (圖7) | 31 | Levin cell 雷魯氏電池 (圖 | |
| Kjellin electric furnace 克 | | 28) | 50 |
| 者令電爐 (圖160-161) ... | 180 | Liquid chlorine 液態氯氣 | |
| Kohlrausch Coulometer 葛 | | (圖81-82) | 104 |
| 老西氏量電池 (圖5) ... | 30 | Lithium 鋰... .. . | 96 |
| Kossuth cell 芬縮電池 (圖 | 53 | Lord Rayleigh 雷勒爵量 | |
| 98) | 117 | 電池 | 27 |
| L | | M | |
| Laclanche cell 勒卡蘭施 | | Magnesium 鎂 | 90 |
| 氏電池(圖15) | 39 | Marchese, Eugenio 馬且司 | |
| Lalande cell 拉蘭得氏電 | | 氏煉銅法 | 71 |
| 池 | 38 | Matches 火柴 | 148-149 |
| Lamps, electric 電燈 ... | 193 | Mc Donald cell 馬蕩納電 | |
| Laozycynski & Stager 廖登 | — | 池(圖66) | 96 |
| 斯基與賜忒巨氏煉銅法... | 71 | Measure, units of, 度之單 | |
| Laval electric furnace 拉 | | - 位 | |

| | | | |
|----------------------------|---------|------------------------------|----------|
| Mechanical Energy 機能, | | N | |
| 機械能力 | 1 | Nascent hydrogen 新生氫 | |
| Mercury cell 汞電池 ... | 98 | 氣 | 21 |
| Mercury Coulometer 汞極 | | National electrolytic Co ... | 114 |
| 量電池(圖5) | 28-29 | Negative cast 陰型 | 67 |
| Metal refining 金屬製煉 . | 71 | Negative electric charge | |
| Mica 雲母 | 133 | 負電價 | 22 |
| Migration velocity of ions | | Negative electrode 陰極 .. | 8 |
| 游子遷徙之速度 | 23-25 | Nelson cell 納路孫電池(圖 | |
| Moebius process 莫別是法 | | 70) | 98 |
| (圖51) | 80 | Neotherm cell 輸熱電池 .. | 38 |
| Moissan 磨霜氏 | 118,138 | Nernst filament 能氏細絲 | 198 |
| Moissan electric furnace | | Nickel plating 鍍鎳 ... | 55-57 |
| 磨霜氏電爐 | 128 | Nickel refining 煉鎳 ... | 79,191 |
| Moissanite 天然炭剛石之名 | 141 | Nickel Storage battery 鎳 | |
| Mole 分子 | 15 | 極蓄電池 | 44 |
| Molecule 分子 | 15 | Nitric acid 硝酸 (圖144) | 122,162, |
| Molecular heat of forma- | | | 170 |
| tion 分子合成熱 | 15 | Nitrides 氮化物 | 154,165 |
| Mond-Langer 孟得與蘭格 | | Nitro-Compounds 硝化物 . | 125 |
| 氏燃料電池(圖16) | 42 | Nitrogen bulb 氮泡 .. | 195 |
| Monox 一氧化矽(圖123) .. | 142 | Nitrolime 硝化石灰 .. | 152 |
| Morrison electric furnace | | Non-Conductors 非傳電體 | 5 |
| 莫力遜電爐 | 191 | Normal cells 標準電池 .. | 32 |
| Muller's coulometer 密路 | | Norton Wheel Co 諾唐磨 | |
| 氏量電池 | 31 | 輪公司 | 141 |
| Muthmann cell 麥錫孟電 | | ○ | |
| 池(圖59b) | 91 | Oettel coulometer 惡忒路 | |
| | | 氏量電池 (圖5) | 30 |
| | | One-fluid cells 單液電池 | 37 |
| | | Oswald-Brauer 奧氏保氏 | |

| | | | |
|---|----------|--|---------|
| 變化器 (圖147-148) ... | 168 | Parker & Robinson 派氏 與堯氏 | 118 |
| Oswald cell 奧斯瓦地氏電 池 | 32,35 | Pauling furnace 甫齡電爐 (圖142) | |
| Oswald process 奧斯瓦地 法 | 167 | Per-acids 過酸 | 120 |
| Otto Converter 獲陶氏法 (圖195-188) | 199,201, | Percarbonates 過碳酸鹽 .. | 120 |
| Outhenin-Chalautre cell 歐 氏沙氏電池 | 95 | Perchlorate 過氯氧化物 ... | 72,113, |
| Over voltage 過量電壓 ... | 20 | Perchlorate process 過氯 酸物煉鉛法 | 76 |
| Oxford process 獲司浮氏 法 | 80 | Persulfuric acid 過硫酸 ... | 120 |
| Oxidation 氧化 | 8,21-22 | Petroleum refining 石油精 煉 | 206 |
| Oxidation of air | 158 | Pettigrew-Geibel-Strover furnace 批氏據氏電爐(圖 124) | 145 |
| Oxidation of ammonia 氨 化氮氣法 | 167,169 | Philadelphia mint 菲列特 菲省造幣法 | 81 |
| Oxidized silver 氧化之銀 | 66 | Phosphorus 磷 | 147 |
| Oxychloride Process 氧氣 化物煉鉛法(圖30) ... | 76 | Pickling process 酸法 ... | 52 |
| Oxygen 氧氣 | 47-48 | Plante Plate, Gaston 潑 蘭忒氏電極(圖17) .. | 44 |
| Oxygen overvoltage 氧氣 過量電壓 | 20 | Plating by contact 觸鍍 .. | 55 |
| Ozonair Co. 臭氣器公司 .. | 202 | Plating by dipping 浸鍍 | 55 |
| Ozonizers 臭氣器 | 201 | Plating shop 電鍍廠(圖29) | 52 |
| Ozonizing tower 臭氣化塔 | 201 | Plating vat 電鍍池 | 52 |
| Ozone 臭氧 | 198 | Platinized platinum 鉑化 白金 | |
| P | | Pneumatic Stirring pro- cess 氣攪法(圖30) ... | 53 |
| Parallel System 平行式(圖 48) | 75 | Polarization 偏極作用 ... | 19-20 |
| Para-rosaniline | 125 | | |

| | | | |
|--|-----|--|--------------|
| Positive electric charge 正電價 | 22 | Quacking bath 水銀池 ... | |
| Positive Electrode 陽極, 正極 | 8 | Quicksilver cell 水銀電池 | 93,98 |
| Potash Recovery 苛性鉀鉀灰回復法 | | R | |
| Potash tank 苛性池即洗滌池 | 54 | Radiant energy 光能, 光線能力 | I |
| Potassium 鉀 | 86 | Readman-Parker electric furnace 律氏派氏電爐(圖129) | 147 |
| Potassium ferricyanide 赤血鹽 | 121 | Red phosphorus 紅磷 ... | 146 |
| Potassium permanganates 過錳酸鉀 | 121 | Reduction 還原 | 8,21,22, 125 |
| Potential 電壓 | 17 | Refraction 折光. | 139 |
| Potential difference 電壓差異 | 21 | Refractories 耐火物... | 134-135 |
| Potential energy 位能, 位置能力 | 1 | Resistance 阻電力, 抵抗電力, 抵抗 | 5 |
| Precipitation, electrical 電氣沉澱 | 205 | Resistance electric furnace 抵抗電爐, 阻力電爐 ... | 128,129, 130 |
| Pressure electric furnace 氣壓電爐(圖115a)... | 133 | Resistivity 抵抗度 | 125 |
| Primary cells 原電池 ... | 36 | Resistors 抵抗物, 阻電物... | 128,136 |
| Primary electrolysis 單應電解 | 72 | Rhodins cell 樂定電池(圖73) | 99 |
| Primary Winding 第一盤環 | 128 | Richards coulometer 律差氏量電池(圖一) | 27 |
| Pyromorphic phosphorus... | 149 | Rim plating apparatus 緣鍍器(圖32) | 53 |
| Pyrophosphate of sodium 焦性磷酸鈉 | 56 | Rink 令克氏 | 118 |
| | | Röchling-Rodenhauser induction furnace 老氏諾氏 | |

| | | | |
|----------------------------|---------|------------------------------|------------|
| 感應電爐(圖165-166) ... | 181 | Secondary winding 第二 | |
| Rotary plating barrel 旋 | | 盤環 | 128 |
| 轉電鍍桶(圖33) | 54 | Series arc furnace 系列弧 | |
| S | | 電爐(圖103) | 128-129 |
| Saccharine 糖精 | 125 | Series system 繹絡式(圖 | |
| Salgues electric furnace 塞 | | 47) | 74 |
| 路腦司電爐(圖77) ... | 130,187 | Serpek process 肖彼氏法 | |
| Salom 沙隆氏煉鉛法 ... | 75 | (圖146) | 165 |
| Salts 鹽類 | 83 | Seward Kugelgen cell 西 | |
| Salzbergwerke cell(圖100) | 121 | 頓電池(圖59) | 90 |
| Samson cell 撒胡生式電池 | 39 | Sherardizing 粉鍍 | 59 |
| Sand filter 沙慮 | 201 | Shoop cell 修批氏電池(圖 | |
| Savelsburg & Wannschaff | | 26,91,92).. .. . | 49-50,112 |
| 薩氏與萬氏法 | 79 | Siemens Bros & Co. 西門 | |
| Scarlet phosphorus 赤磷... | 149 | 子公司 | 111 |
| Schmidt cell 須密忒氏電池 | | Siemens-de Vries ozoni- | |
| (圖22-23)... .. . | 49 | zer 西氏勿氏臭氣器(圖 | |
| Schönherr furnace 荷赫電 | | 197) | 202 |
| 爐(圖143) | 161 | Siemen electric furnace 西 | |
| Schuckert cell 書克梯氏電 | | 門子氏電爐 | 128,126 |
| 池(圖90) | 50,112 | Siemens-Halske proces 西 | |
| Schültze Co. 修路德公司 | | 門司與洽是起氏法... .. | 71,76,78, |
| (圖82) | 105 | | 82,83,113, |
| Schwabe process 賜阿法... | 83 | | 199, |
| Scratch lathe 擦光機(圖 | | Siemen-Schuckert Co 西氏 | |
| 29) | 54 | 齊氏公司 | 112 |
| Search light reflector 照 | | Silica 矽, 碳 | 145 |
| 遠射光鏡(圖35-36) ... | 67-68 | Silicon 矽(圖121) | 112 |
| Secondary electrolysis 複 | | Silent high tension electric | |
| 應電解 | 13 | discharge 高壓靜電射... | 199 |

| | | | |
|-----------------------------|---------|---------------------------|----------|
| Siloxicon 氯化炭矽(圖118) | 139,141 | Temperature 熱度 | 133,136 |
| Silundum 矽化炭剛石 ... | 141 | Thermo-energy 熱能, 熱氣 | |
| Silver coulometer 銀極量 | | 能力 | 15 |
| 電池 | 27 | Thierry zinc furnace 梯氏 | |
| Silver plating 鍍銀 | 64-66 | 煉鋅爐 (圖183) | 150 |
| Silver refining | 80 | Thomson-Fitzgerald elect- | |
| Silver titration coulometer | | ric furnace 湯氏費氏電 | |
| 銀滴量電池(圖7) | 31 | 爐 (圖106) | 126, 189 |
| Solution 溶液 | 6-7, 8, | Thomson's Theory 湯媽生 | |
| Snyder induction furnace | | 之理論 | 16 |
| 賜乃特感應電爐 (圖178) | 187 | Tin plating 雙錫 | 59-60 |
| Snyder liquid zinc furnace | | Tinde-de Vrise process 丁 | |
| 賜乃特液態鋅電爐(圖179) | 188 | 氏勿氏法 (圖186-187) ... | 199 |
| Sodium 鈉 | 86 | Tin refining 煉錫 | 82, 192 |
| Solution pressure 溶解電壓 | 17-19 | Titration Coulometer 滴 | |
| Solvay-kellner cell 索氏克 | | 定量電池 | 27, 31 |
| 氏電池(圖72) | 99 | Tommasi process 托麥西 | |
| Solvents 溶劑 | 25-26 | 煉鉛法 | 76 |
| Standard cell 標準電池 ... | 32 | Tone electric furnace 侖 | |
| Stassano electric furnace | | 氏電爐 (圖108) | 130 |
| 司登散諾氏電爐 | 128 178 | Townsend cell 湯醒氏電池 | |
| Steel 鍊鋼 | 178 | (圖64) | 95 |
| Storage batteries 蓄電池 .. | 42 | Transference number 遷徙 | |
| Strontium 銻 | 90 | 數 | 23-24 |
| Surface Contact 面積接觸 | 201 | Transformer 變壓器 | 128 |
| T | | Trollhättan furnace 脫捨 | |
| Tapping electric furnace | | 哈譚氏電爐 (圖51) ... | 178 |
| 刺流電爐 (圖133) | 150 | Tube electric furnace 管 | |
| Tartrate of potash 酒石 | | 管爐 (圖104) | 126 |
| 酸鉀 | 58 | Tucker cell 塔克電池 (圖 | |

| | | | |
|----------------------------|---------|---------------------------|-------|
| 59a) | 91 | 卽原電池之總稱 | 36 |
| Tudor plate 杜道爾氏電極 | | Voltmeter 量電池 | 27 |
| (圖17a) | 44 | Volume coulometers 容量 | |
| Two-fluid cell, 兩液電池 | 37 | 量電池 | 27,30 |
| Two-fluid chromic acid | | Vosmaer process 浮司美 | |
| cell 兩液絡酸電池 .. | 38 | 法 (圖19r) | 200 |
| U | | W | |
| Ultra-Violet rays 過紫界 | | Warner chemical Co. 邁 | |
| 光線 | 199,201 | 乃化學藥廠 | 98 |
| United alkali Co. 合衆製 | | Warner-Keipstein Chemi- | |
| 城公司 | 88 | cal Co. 邁氏愷氏化學藥 | |
| United States Reduction | | 廠 | 98 |
| & Refining Co. 美國精 | | Water Coulometer 分水量 | |
| 煉公司 | 96 | 電池 | 29 |
| Units of measures, 'weig- | | Water purification plants | |
| hts, capacities & energy | | 精煉水廠 | 201 |
| 度,量,衡,能之單位互變表 | 2-3 | Watt 瓦特爲電能之單位... | 3,16 |
| V | | Weight coulometer 重量 | |
| Vacuum electric furnace | | 量電池 | 27,22 |
| 真空電爐(圖115b) | 133 | Weight, unit of 衡之單位... | 2 |
| Valence 原子價 | 10 | Weston cell 威是湯氏電池 | |
| Vanillin | 124 | (圖8) | 32-35 |
| Vautin cell 浮路電池 ... | 102 | Weston Electrical Instru- | |
| Velocity migration of ions | | ment company 威是湯電 | |
| 游子遷徙之速度 | 23 | 器公司 | 33 |
| Virginia electrolytic Co. | | White lead 白鉛 | 119 |
| 菲真力亞電解公司(圖58b) | 89,90 | White phosphorus 白磷... | 148 |
| Volt 浮路脫爲電壓之單位 | 13 | Whiting cell 曷訂電池 ... | 100 |
| Voltage 電壓 | 13 | Wilson electric furnace 威 | |
| Voltaic cell 浮路脫電池, | | 爾遜電爐 | 129 |

| | |
|-------------------------|--------|
| Wohltwill process 豐經倫 | |
| 氏法 | 8r |
| Y | |
| Yellow Phosphorus 黃磷 | 148 |
| Z | |
| Zinc dust 鋅粉 | 59 |
| Zinc plating 鍍鋅 | 58-59 |
| Zinc refining 煉鋅 | 77-78, |
| | 187 |

(索引完)

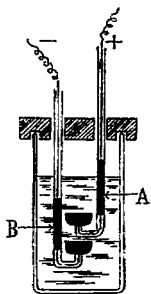


圖 3

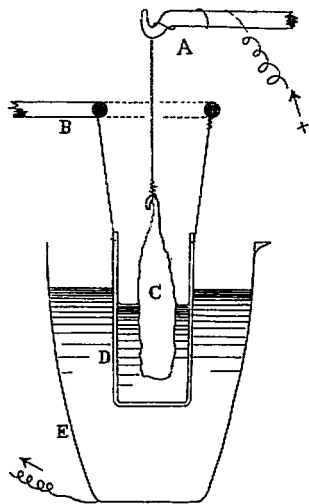


圖 1

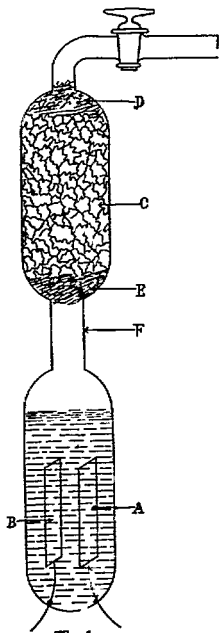


圖 4

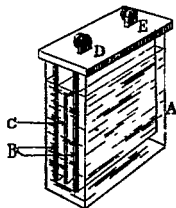


圖 2

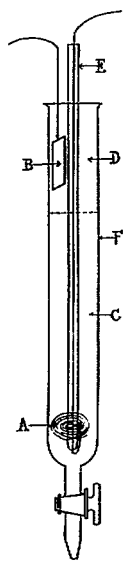


图 7

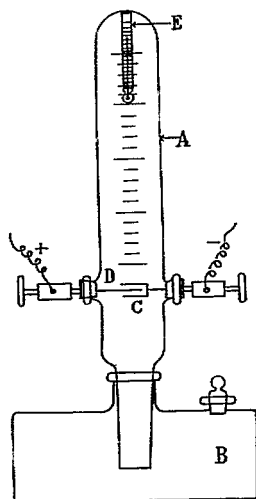


图 5

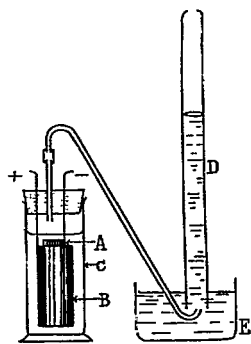


图 6

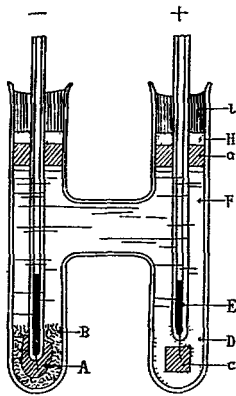


图 8

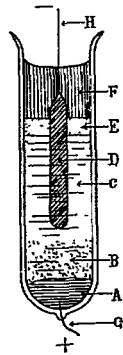


图 9

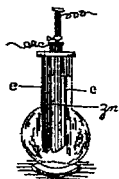


图 12

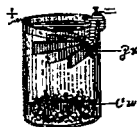


图 11

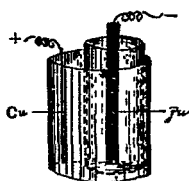


图 10

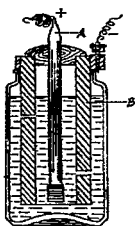


图 13

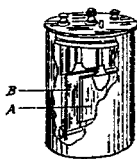


图 14

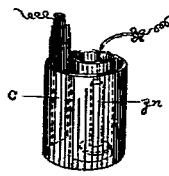


图 15

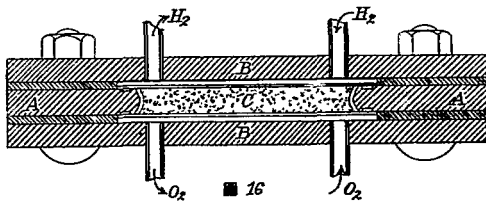


图 16

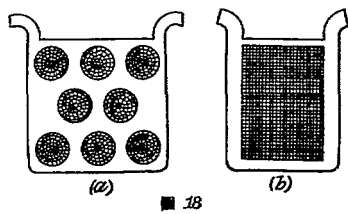
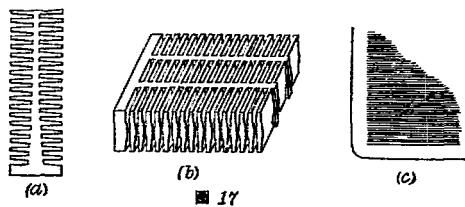




图 20

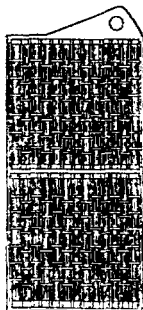


图 19

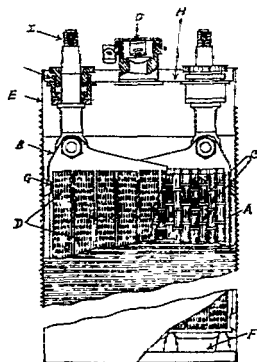


图 21

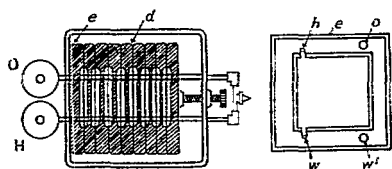


圖 22

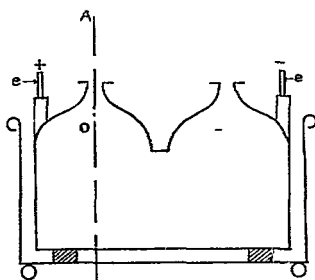


圖 24

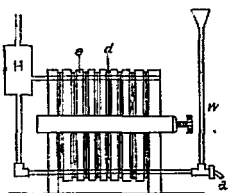


圖 23

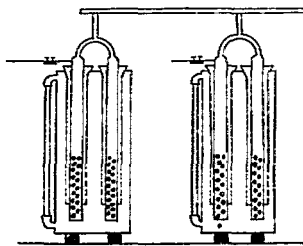


圖 26

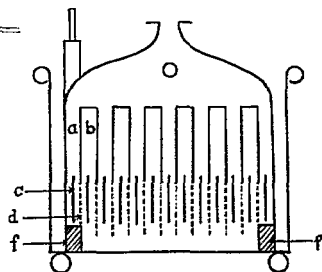
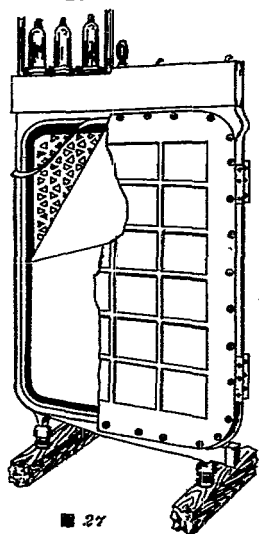
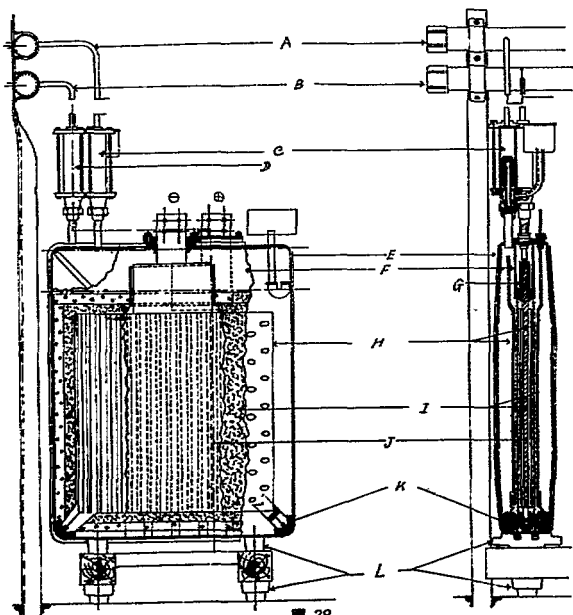


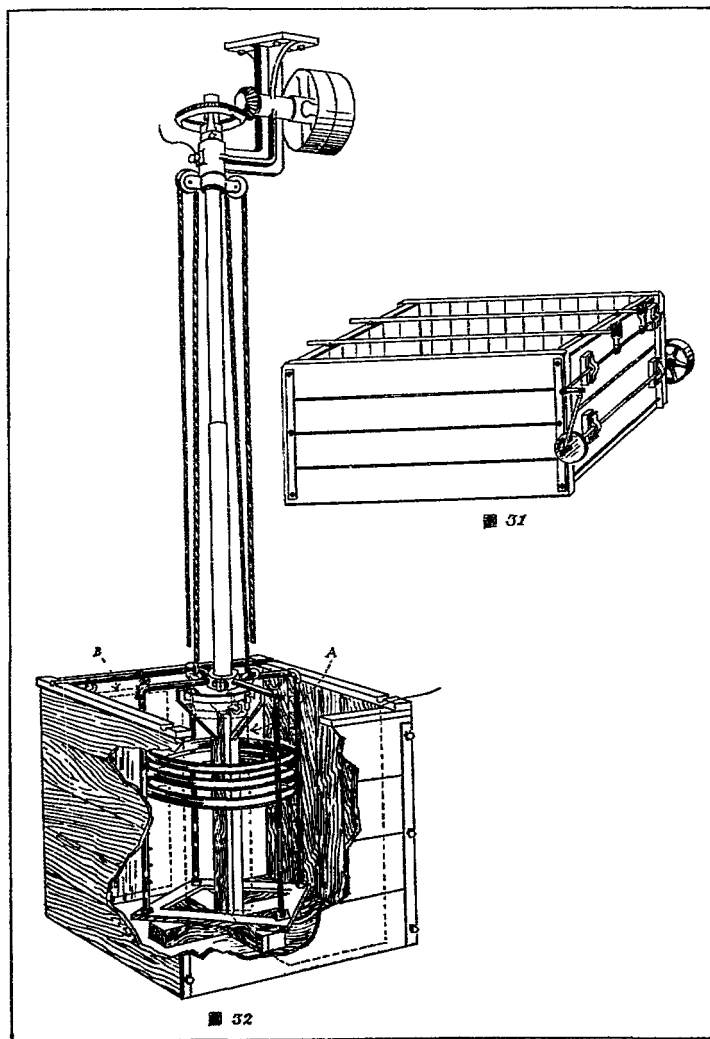
圖 25

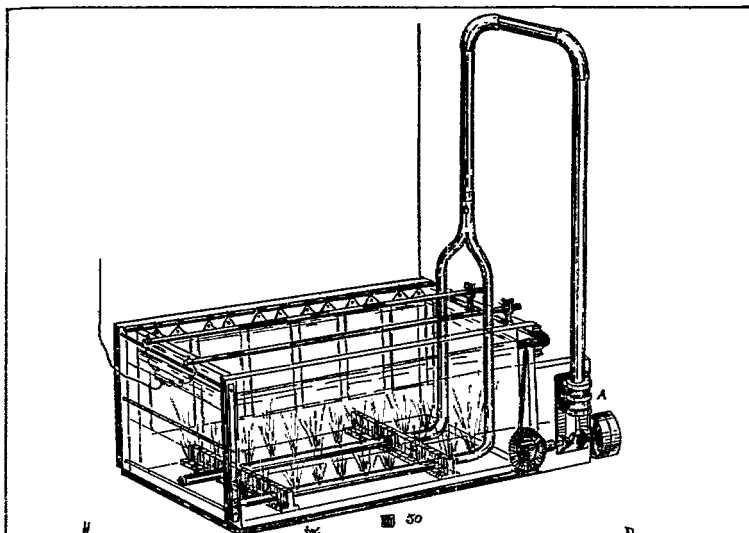


■ 27

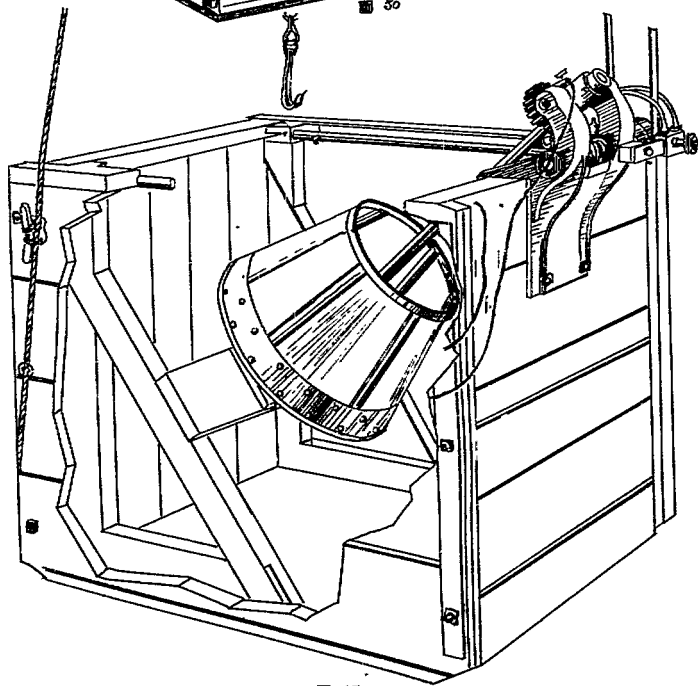


■ 28





■ 50



■ 53

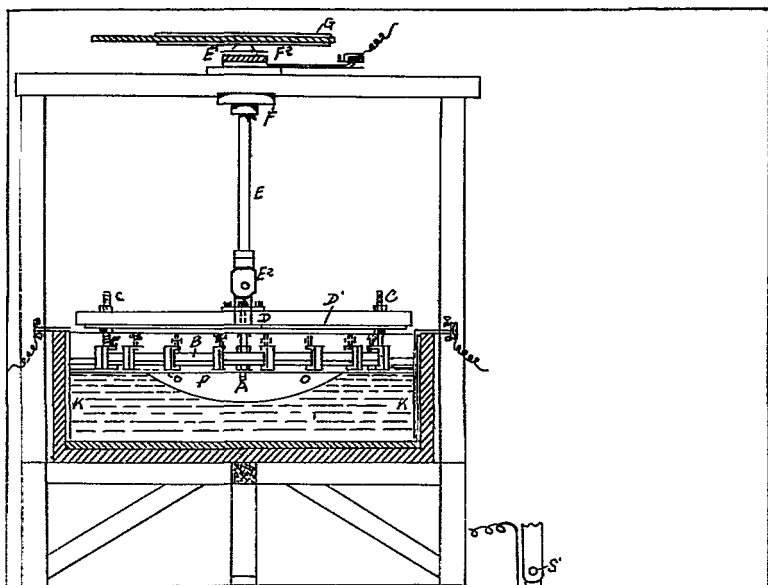


圖 55

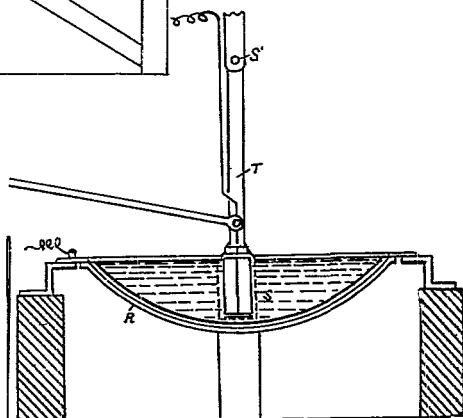


圖 56

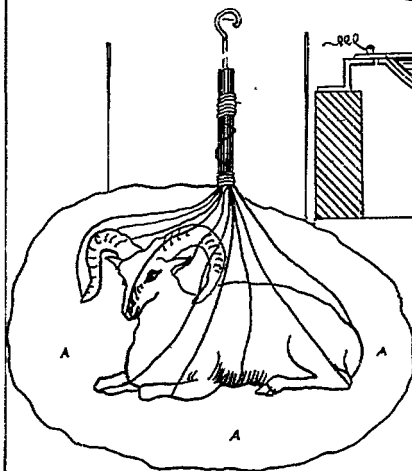
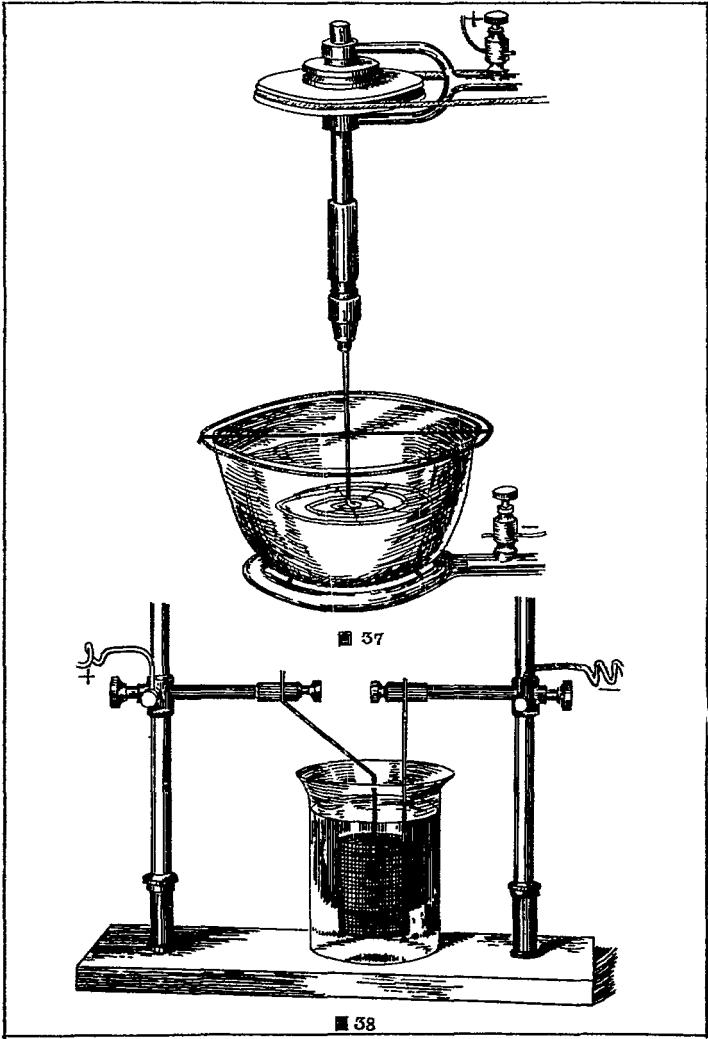


圖 54



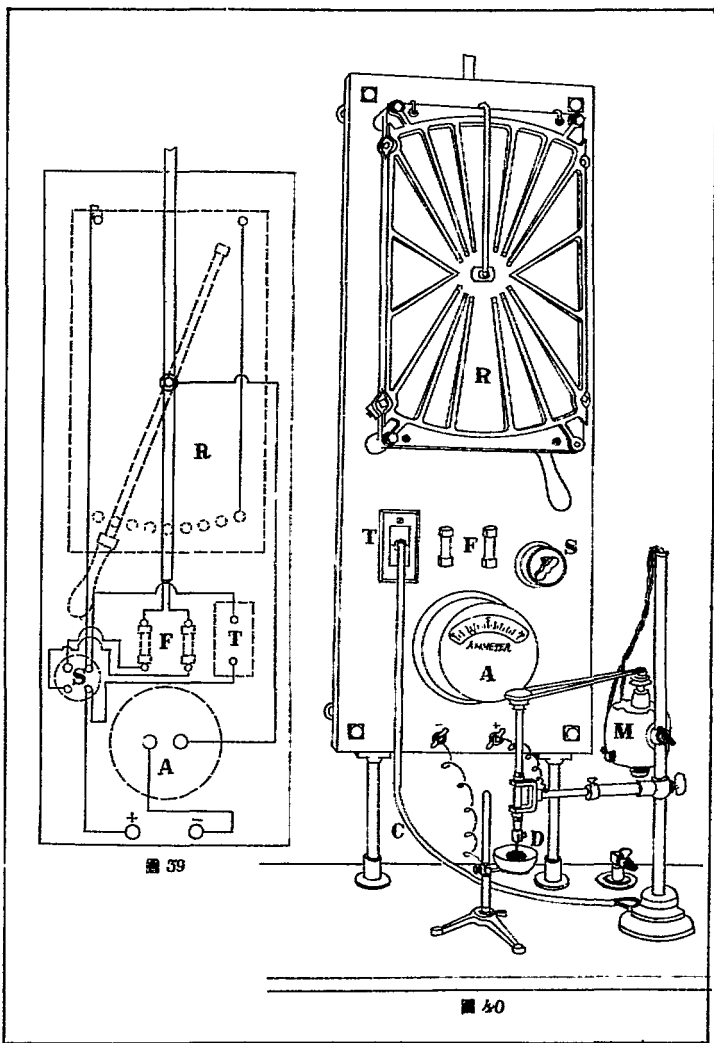


圖 39

圖 30

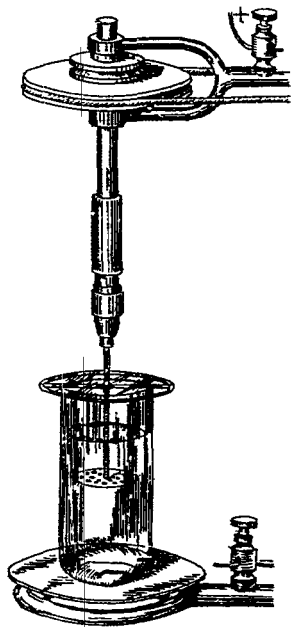
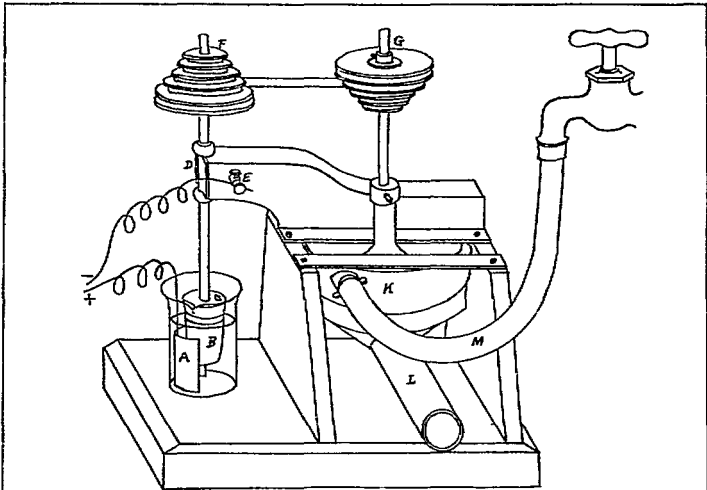
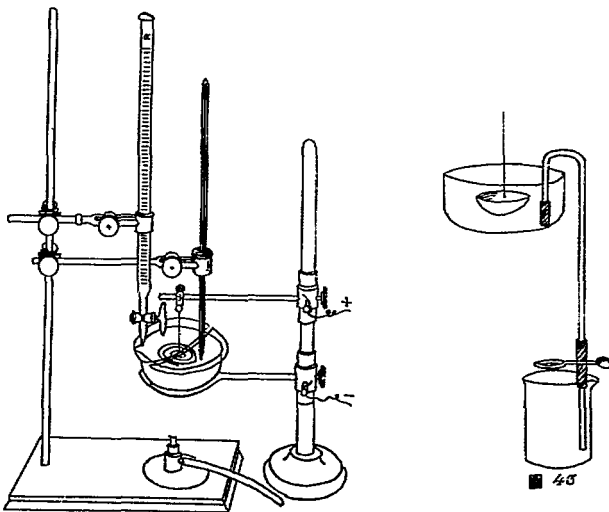


圖 41



■ 42



■ 44

■ 43

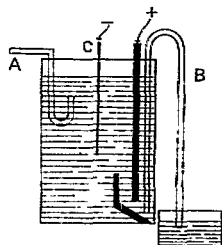


圖 45

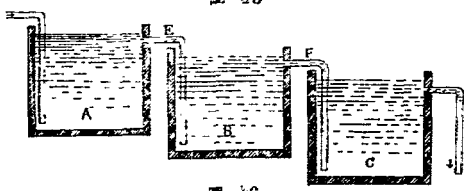


圖 46

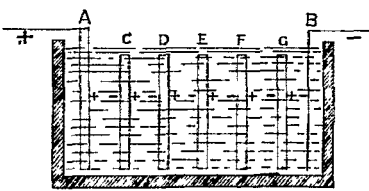


圖 47

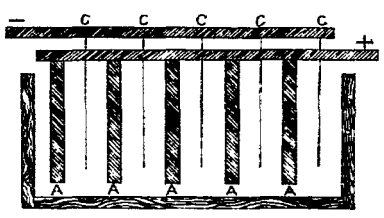


圖 48

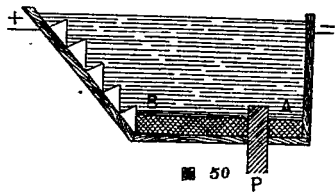


圖 50

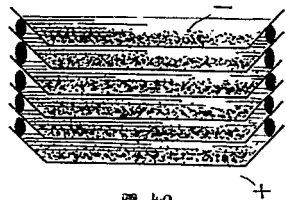


圖 49

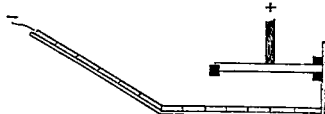


圖 52

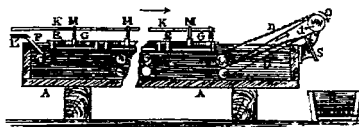


圖 51

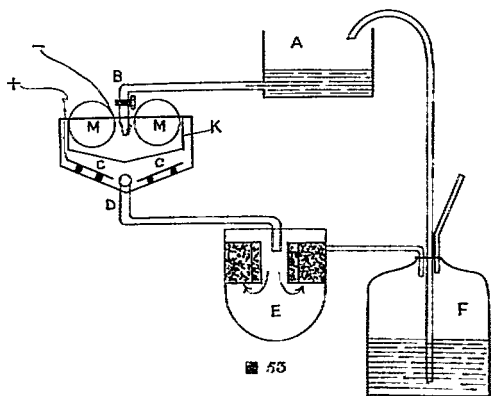


圖 53

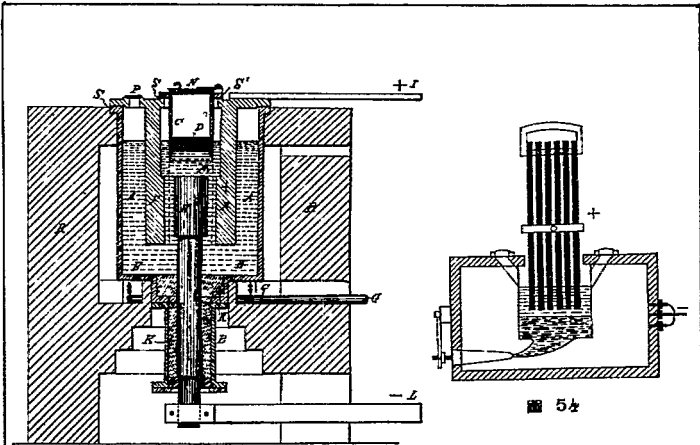


圖 55

圖 54

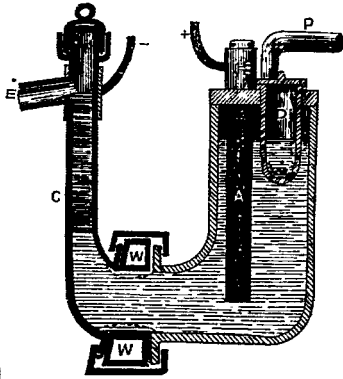


圖 57

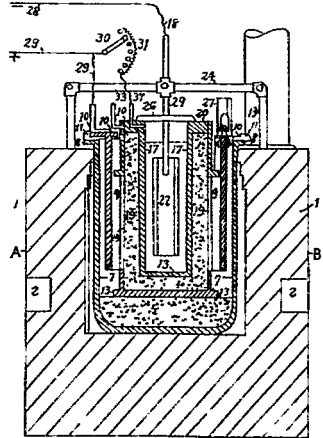
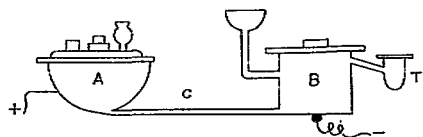
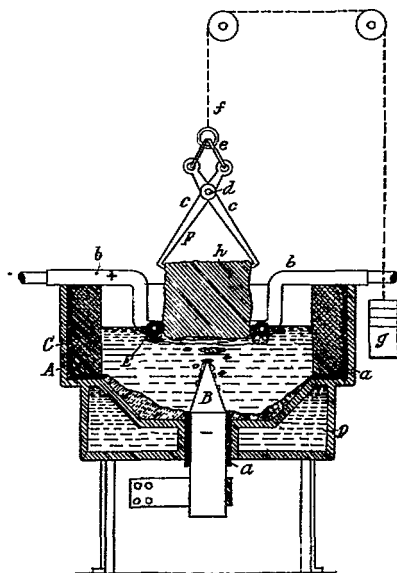


圖 56



■ 58



■ 59

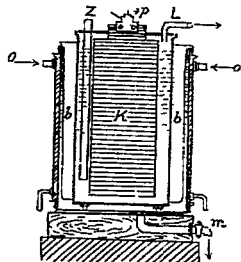


图 61

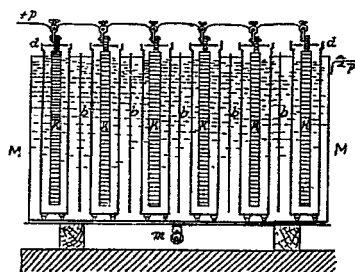


图 60

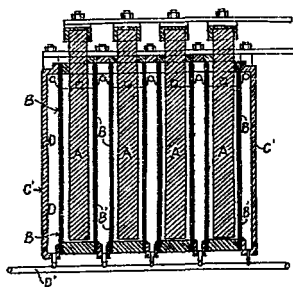


图 65

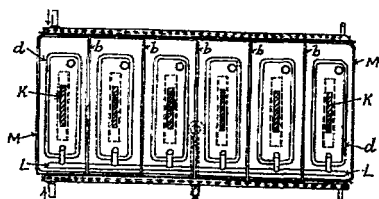


图 62

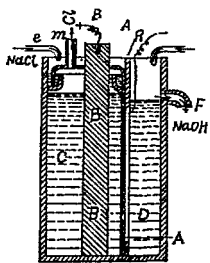


图 65

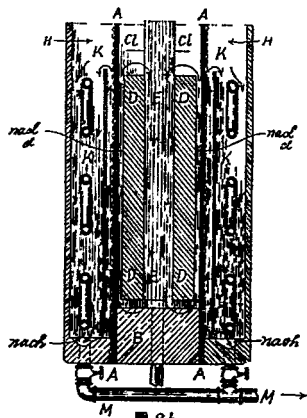
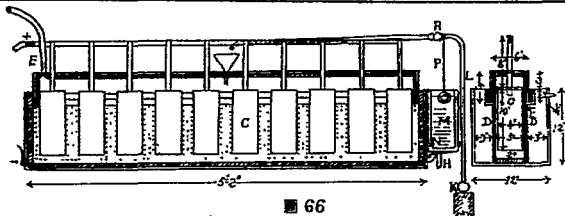
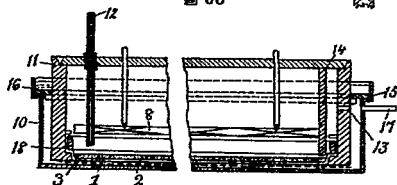


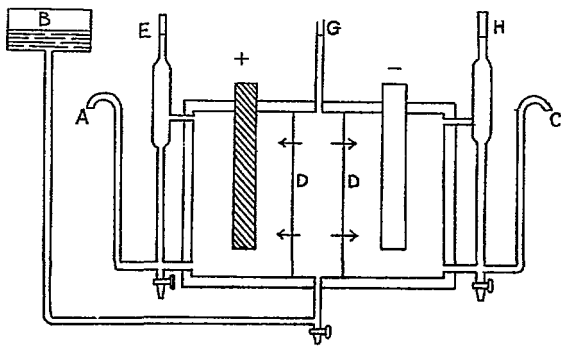
图 64



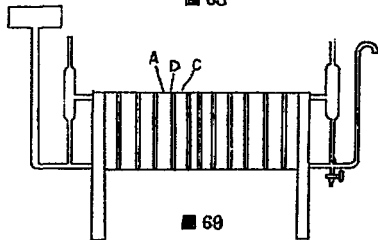
■ 66



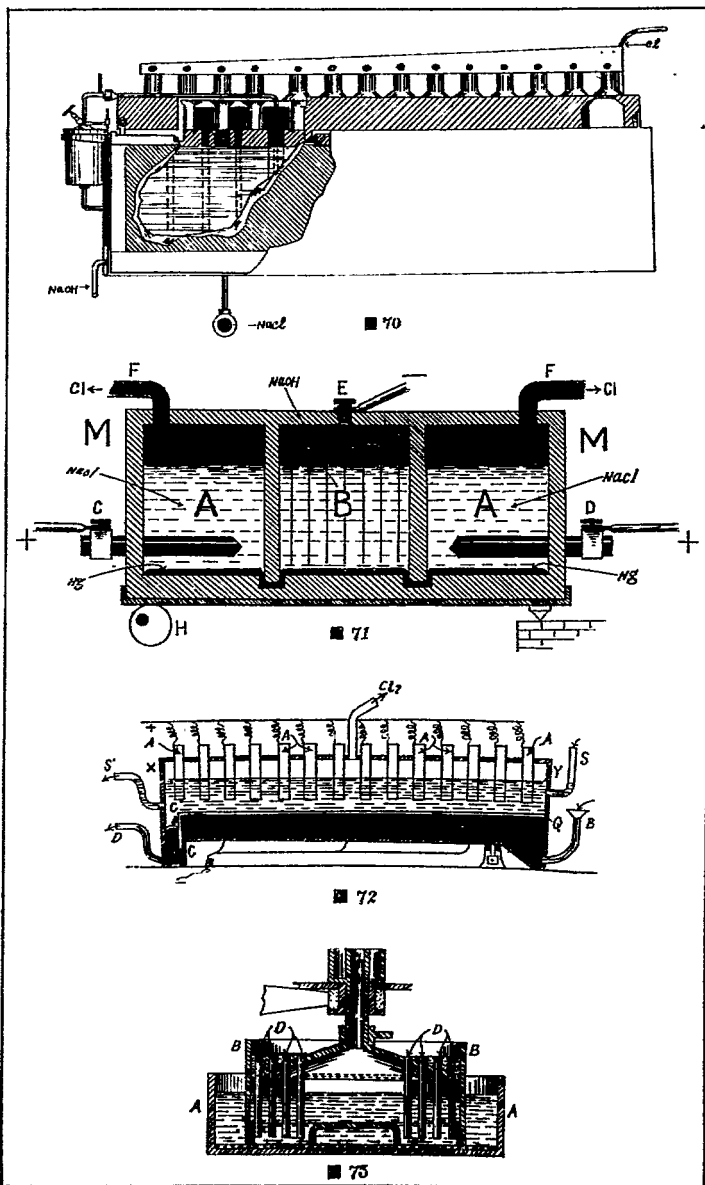
■ 67



■ 68



■ 69



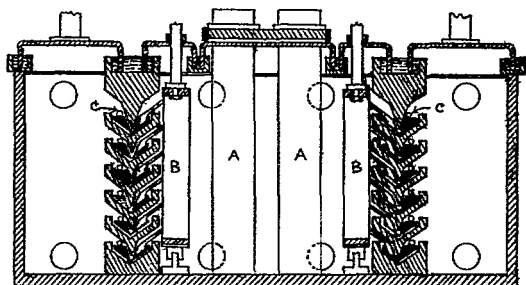


图 74

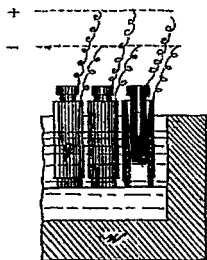


图 76

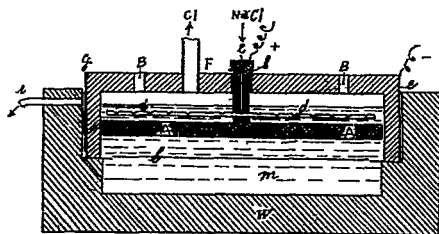


图 75

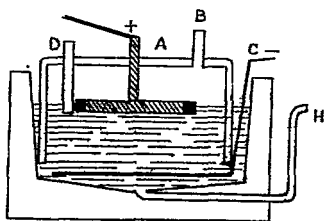


图 78

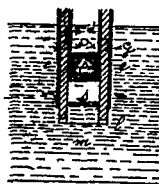


图 77

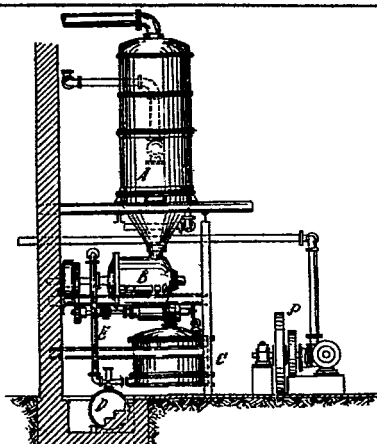


图 80

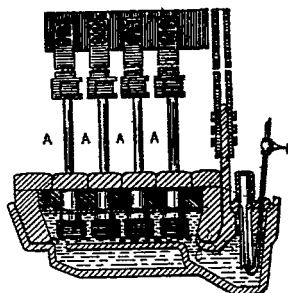


图 79

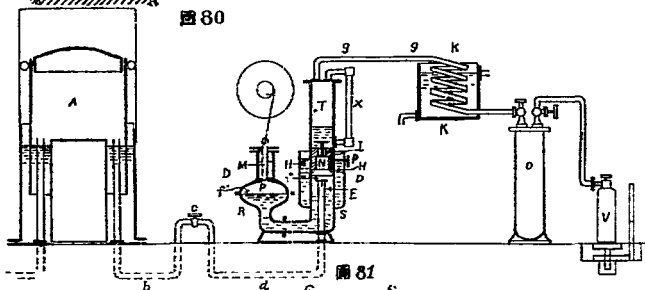


图 81

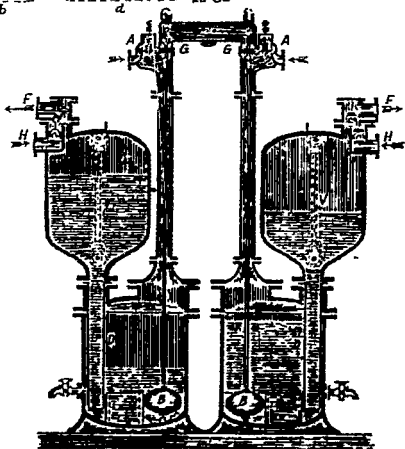
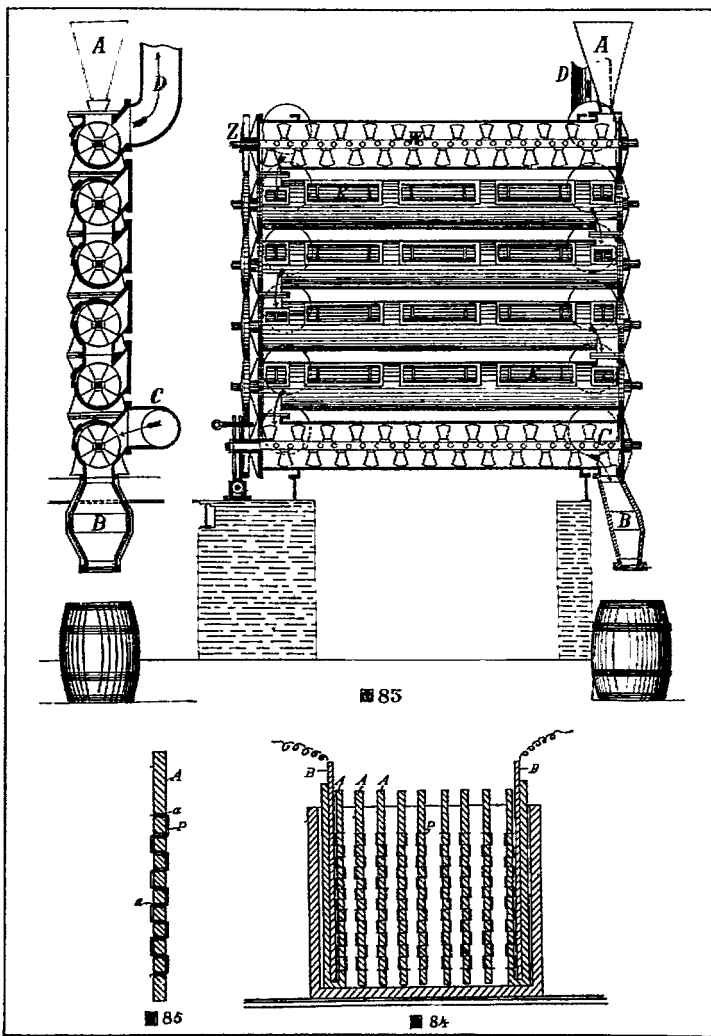


图 82



■ 85

■ 86

■ 87

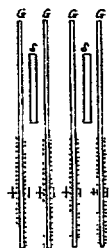


图 88

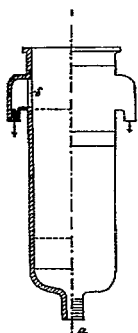


图 87

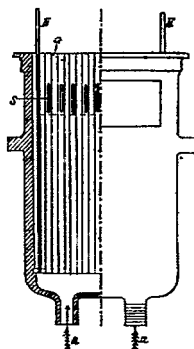


图 86

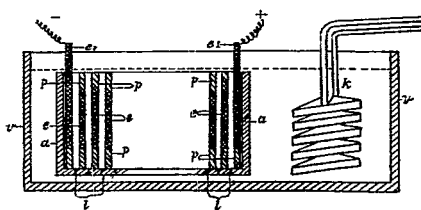


图 89

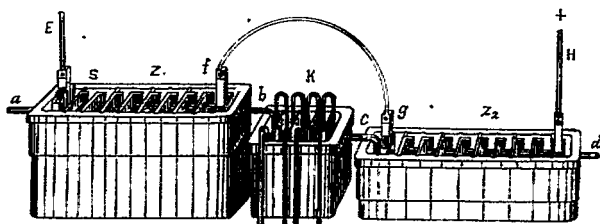


图 90

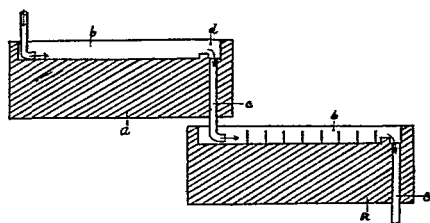


圖 81

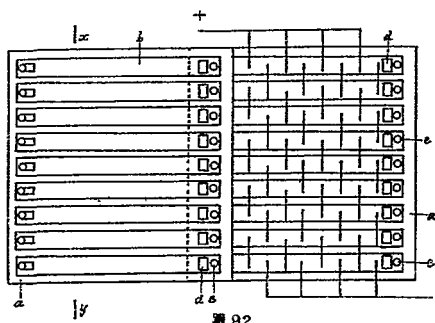


圖 82

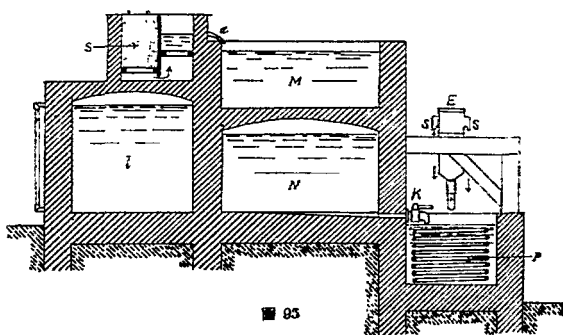
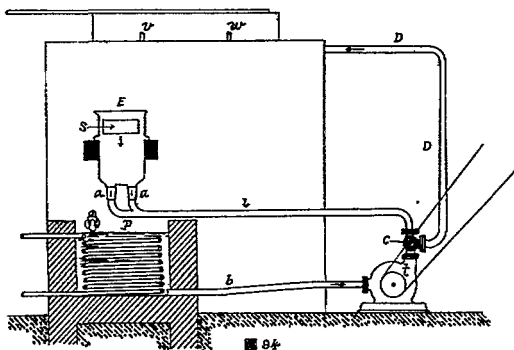
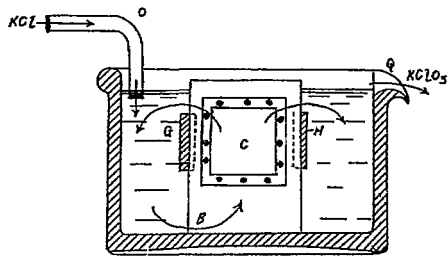


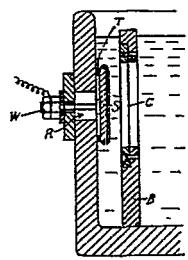
圖 83



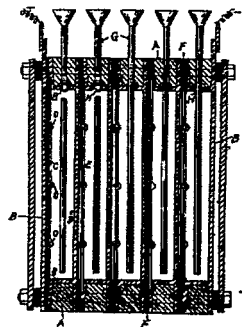
84



86



87



88



圖 98

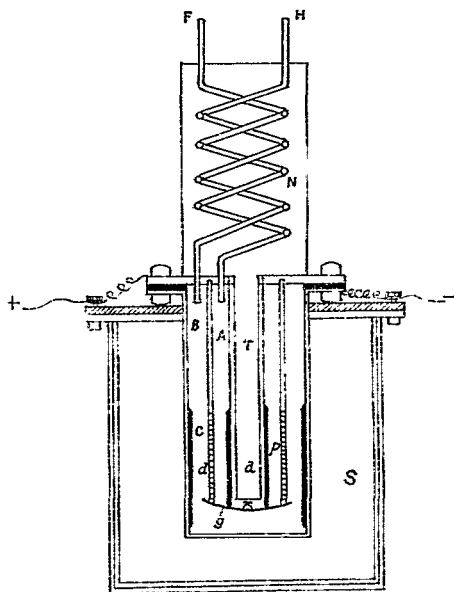


圖 99

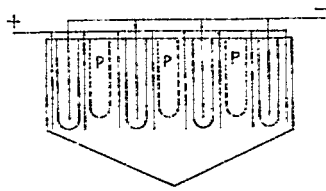


圖 100

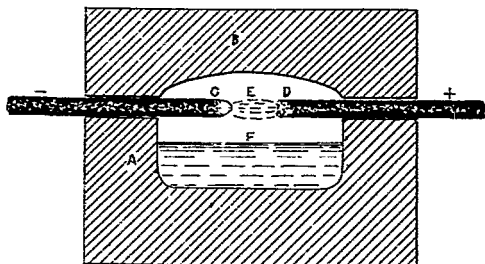


图 101

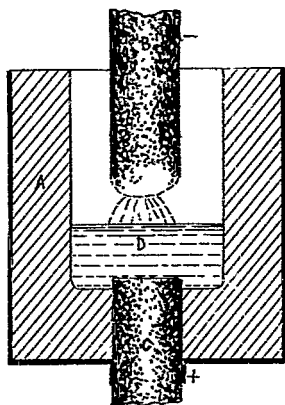


图 102

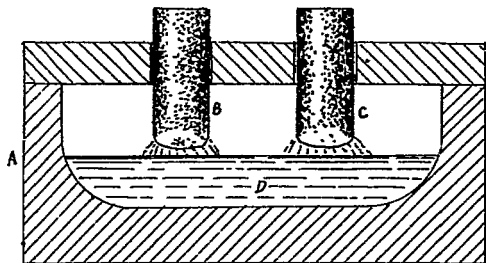


图 103

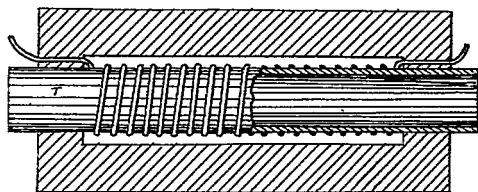


图 104

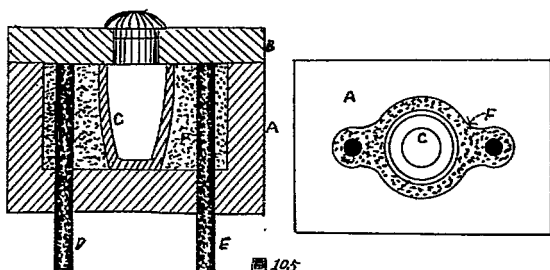


图 105

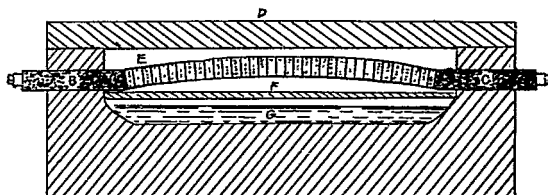


图 106

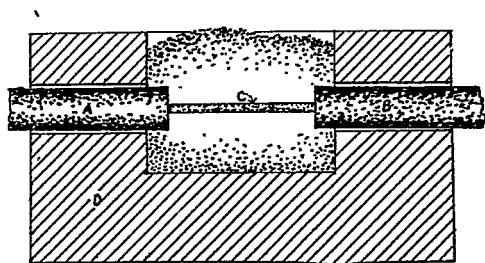


图 107

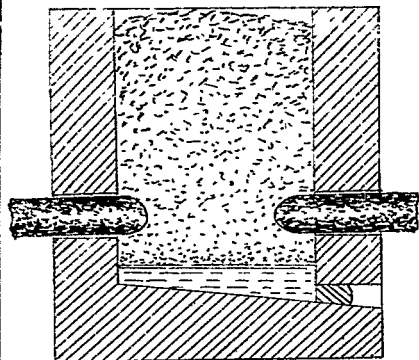


圖 109

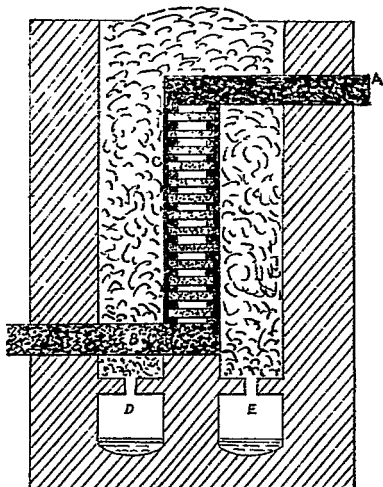


圖 108

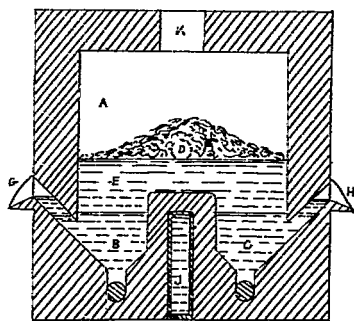


圖 111

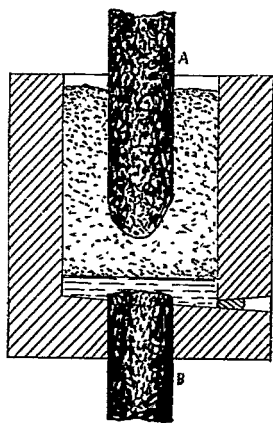
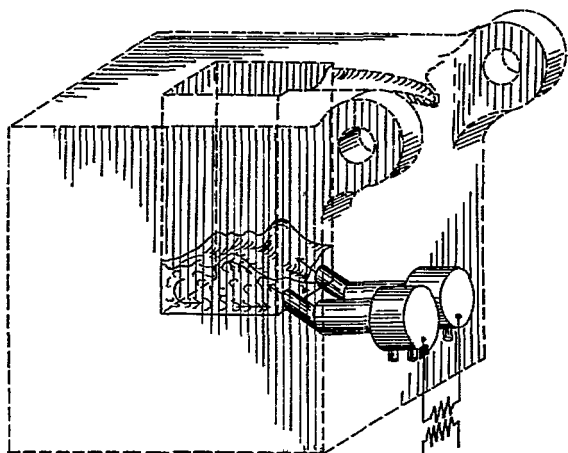
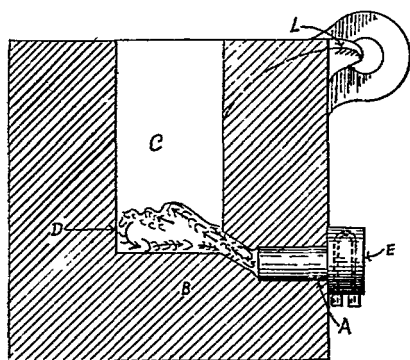


圖 110



■ 112



■ 113

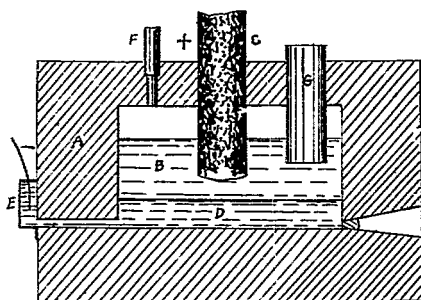
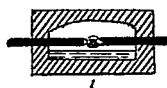


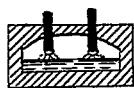
圖 114



1



2



3



4



5



6



7



8



9

圖 115

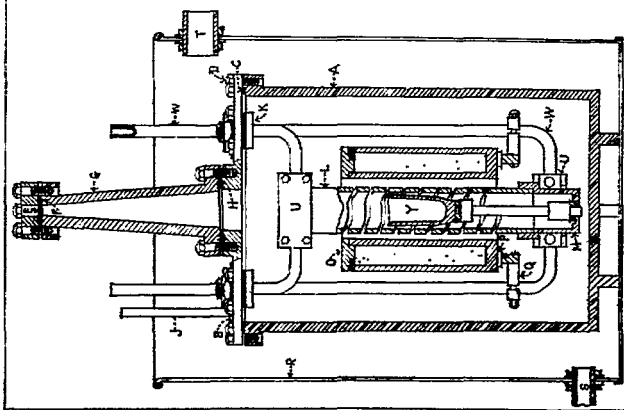


圖 115 c

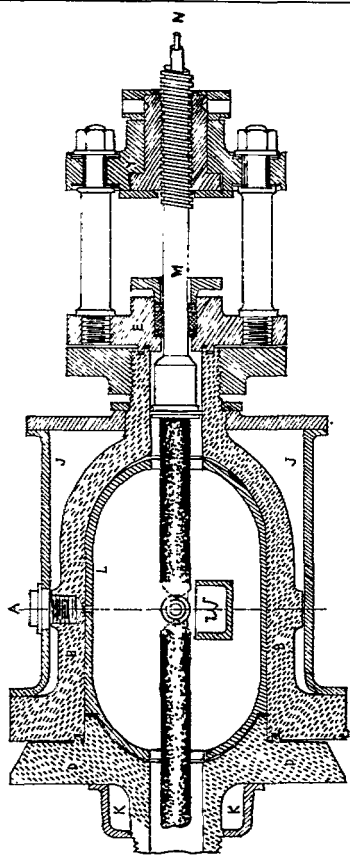


圖 115 a

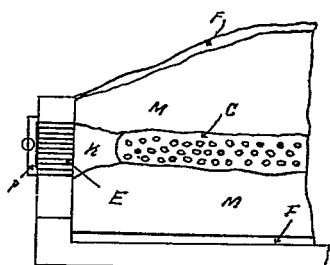


圖 117

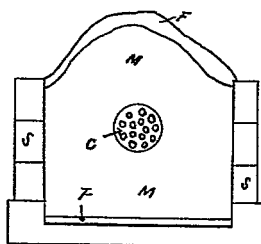


圖 118

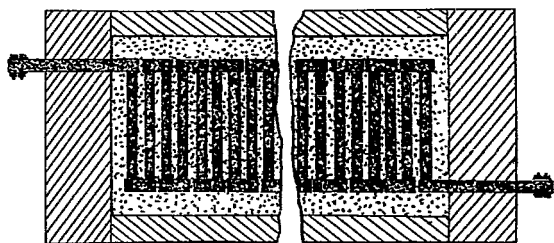


圖 119

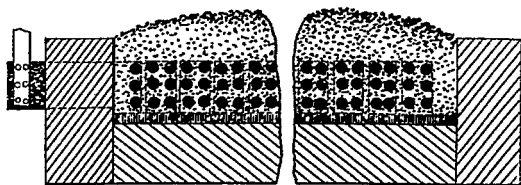


圖 120

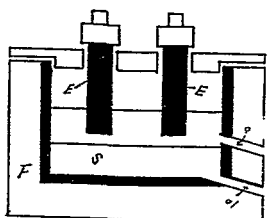


图 121

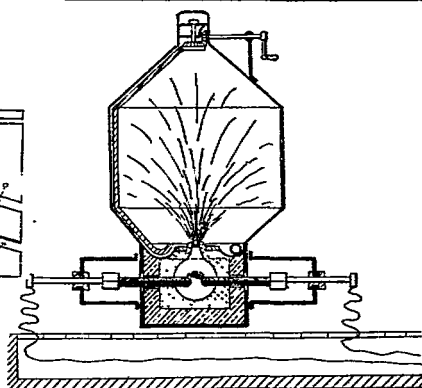


图 120

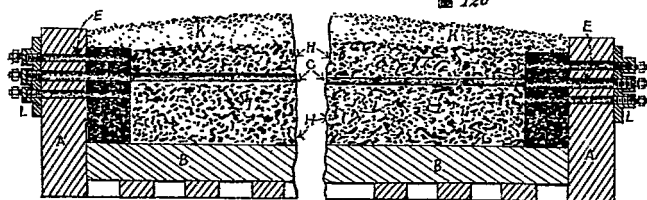


图 122

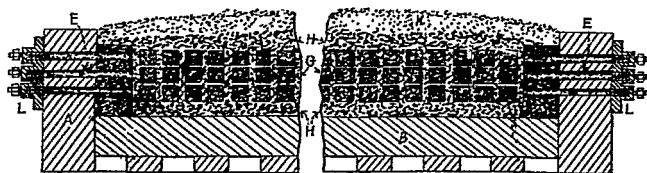


图 123

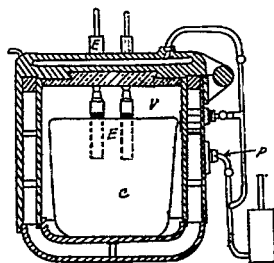
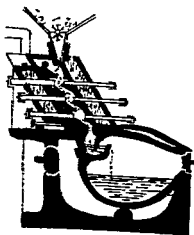
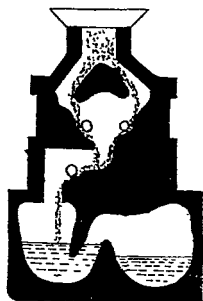


图 124



A



B

图 126

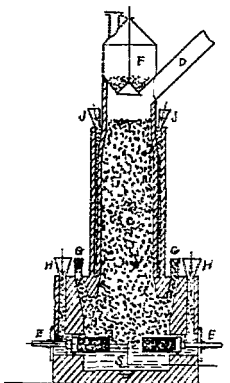


图 127

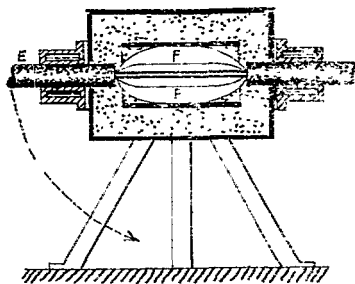


图 128

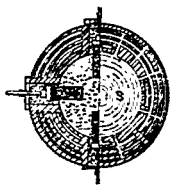
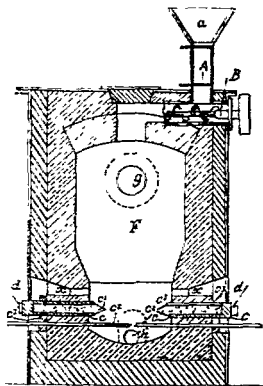
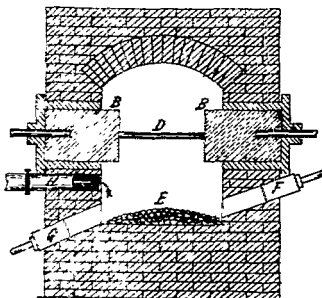


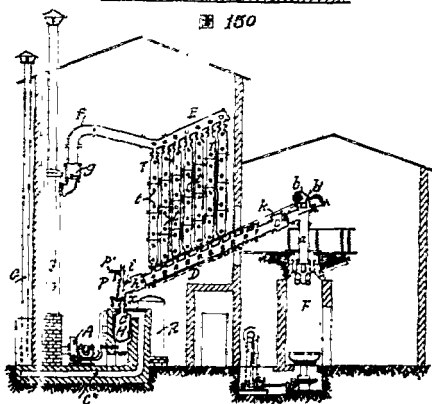
图 129



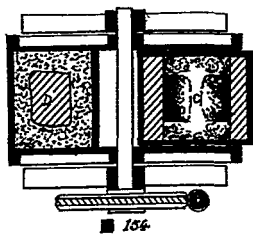
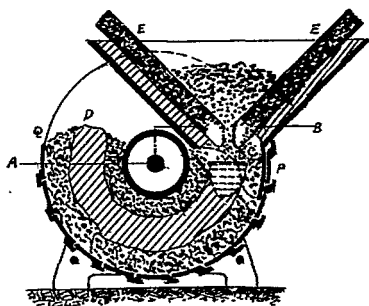
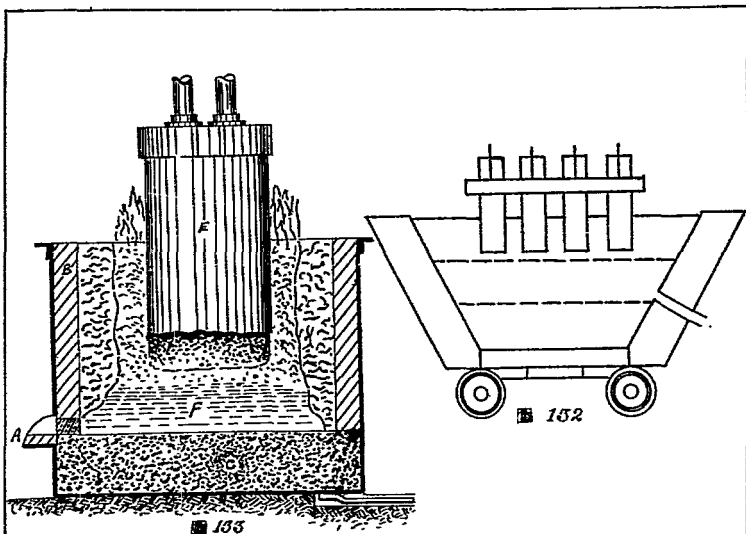
■ 129

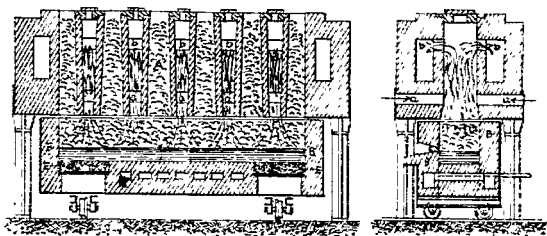


■ 150

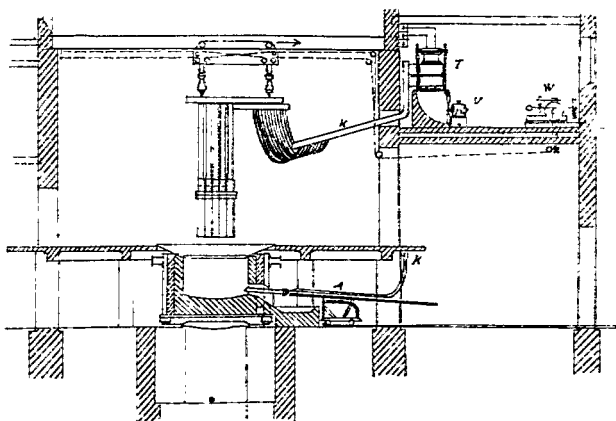


■ 151

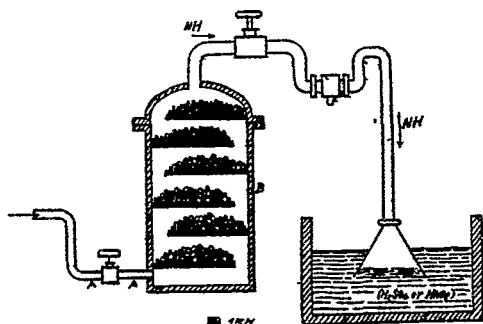




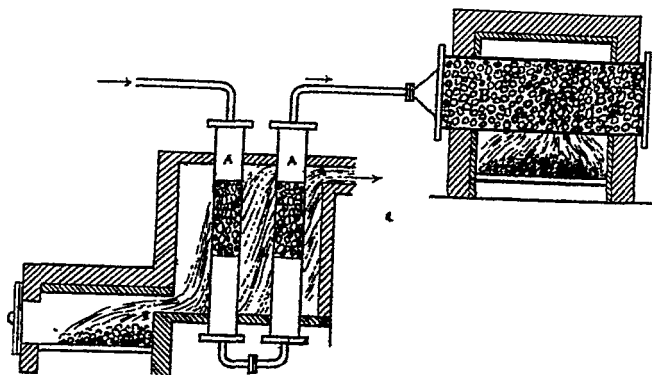
135



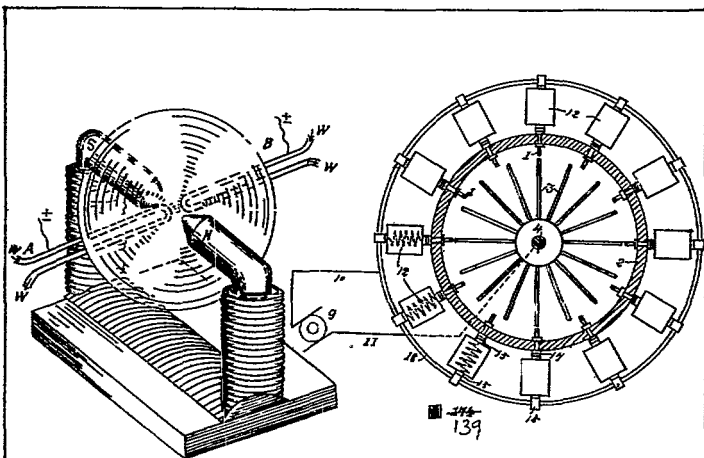
136



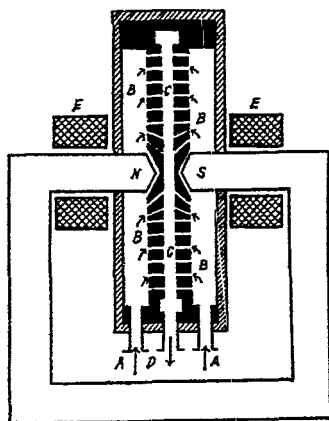
■ 157



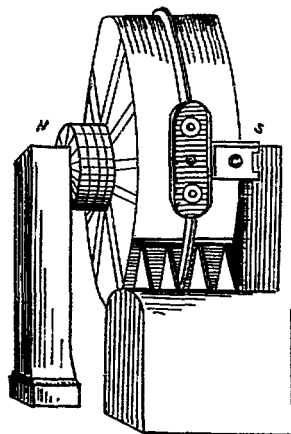
■ 158



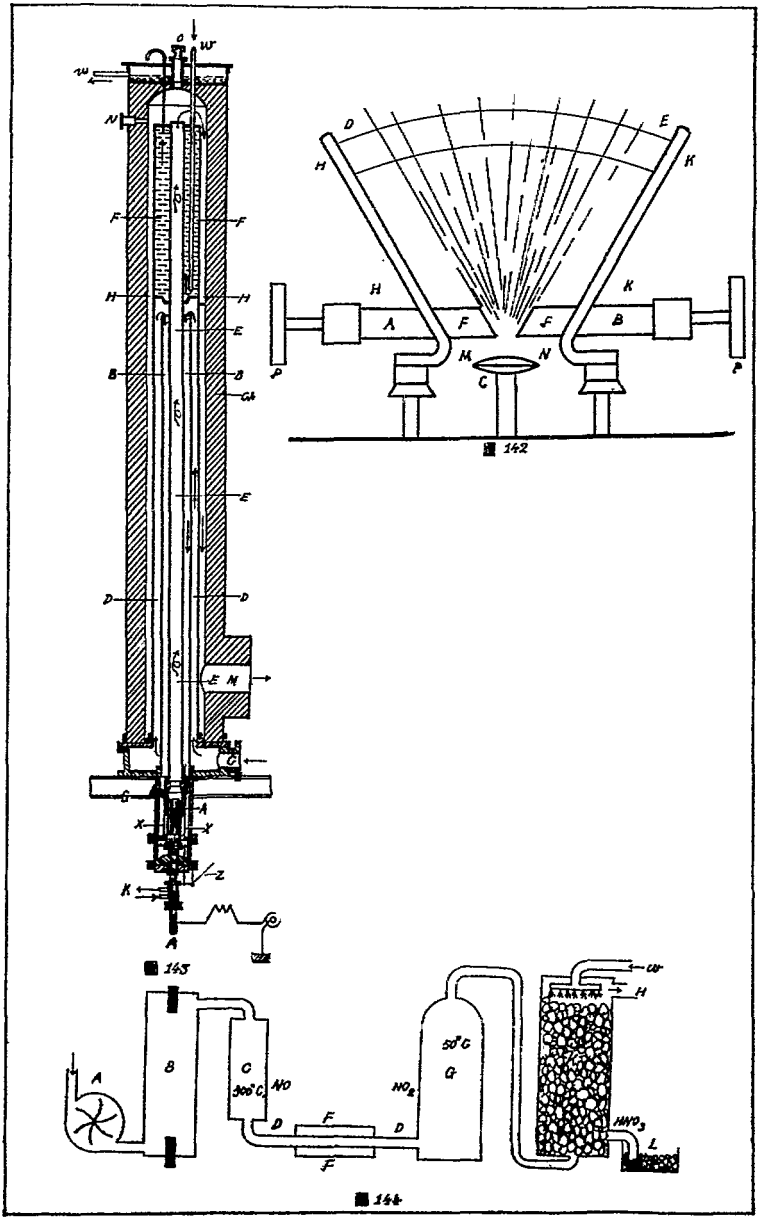
140

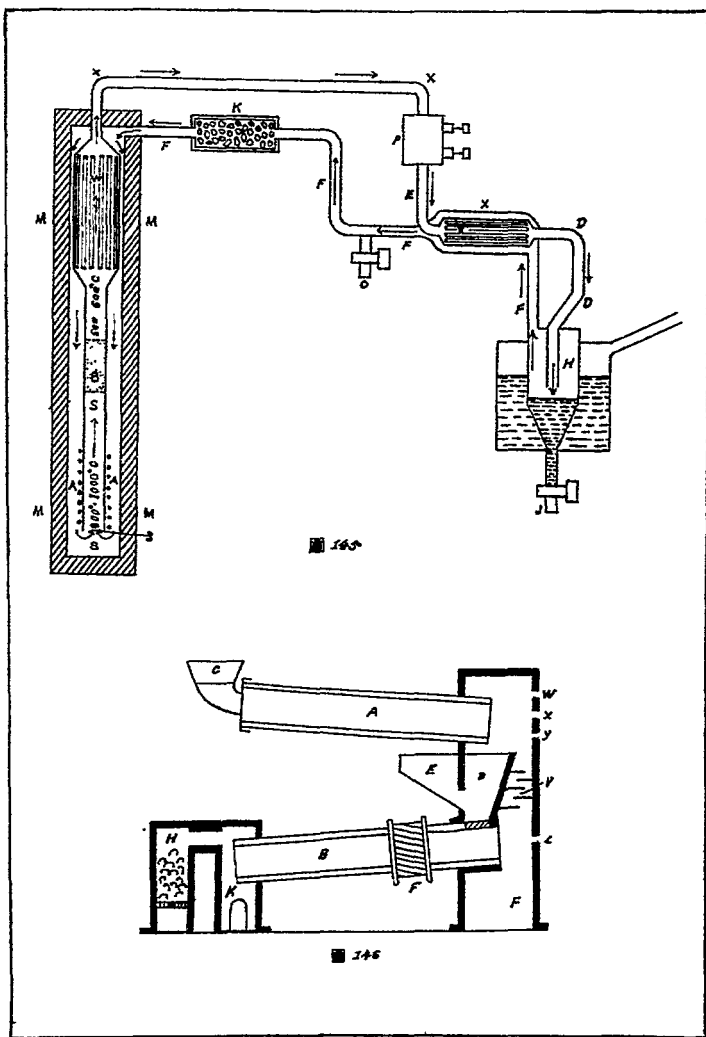


141



141(a)





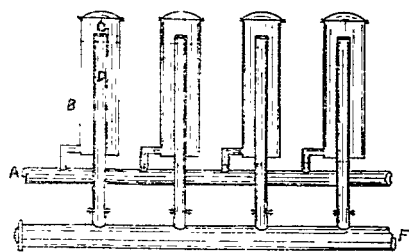


圖 147

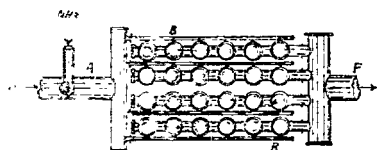


圖 148

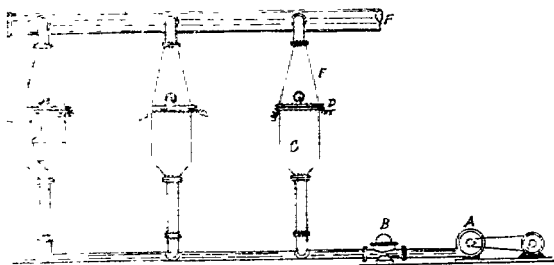


圖 149

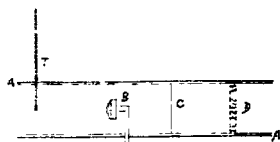
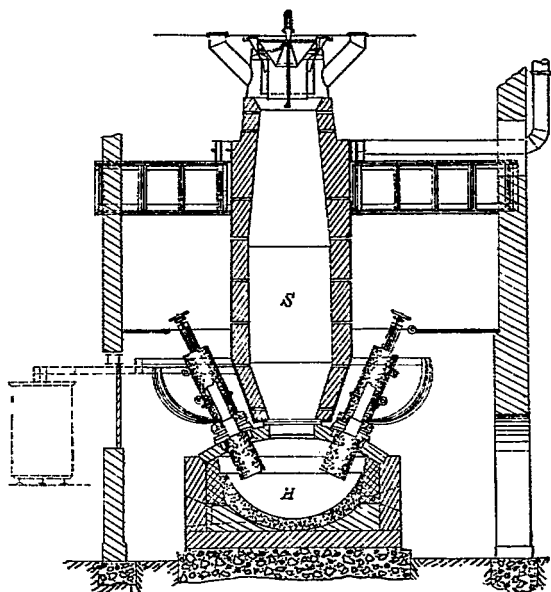
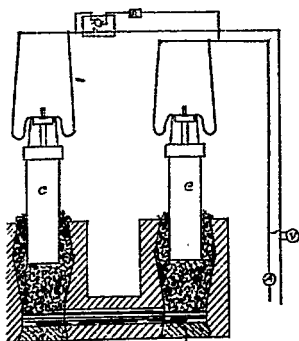


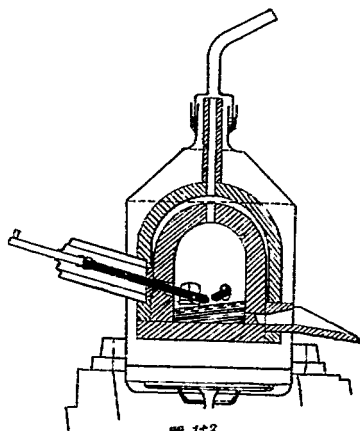
圖 160



■ 151



■ 153



■ 152

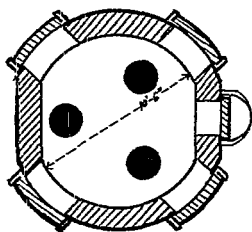
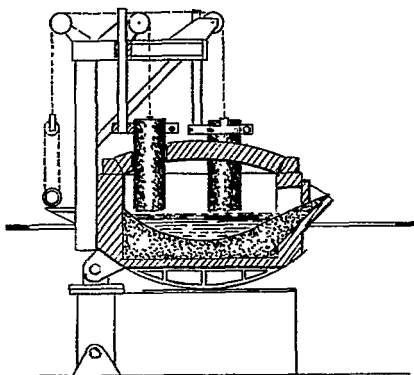


圖 154

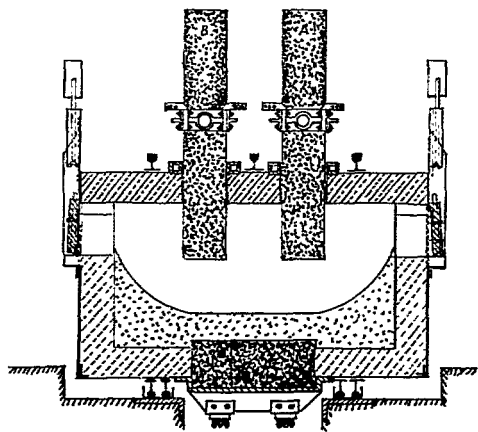
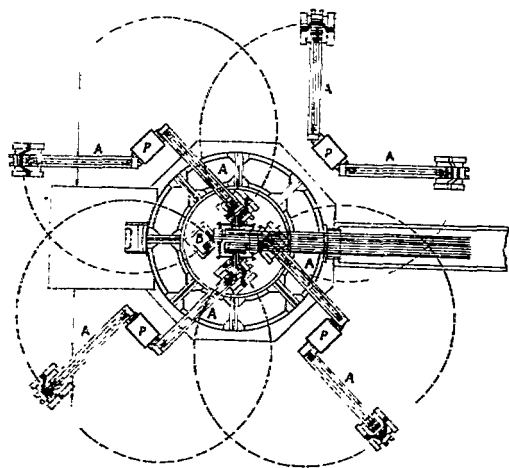
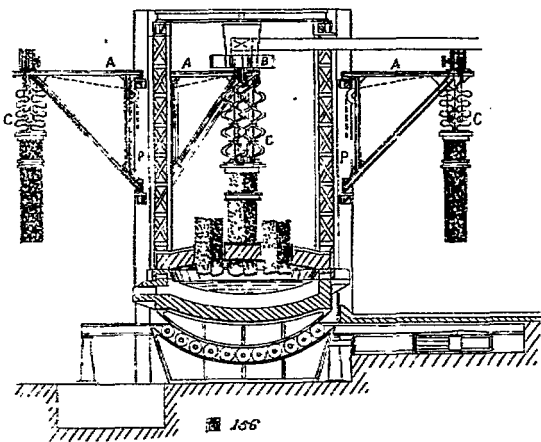
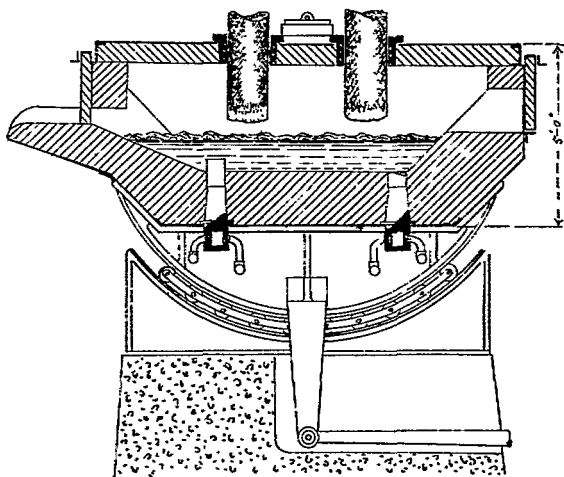
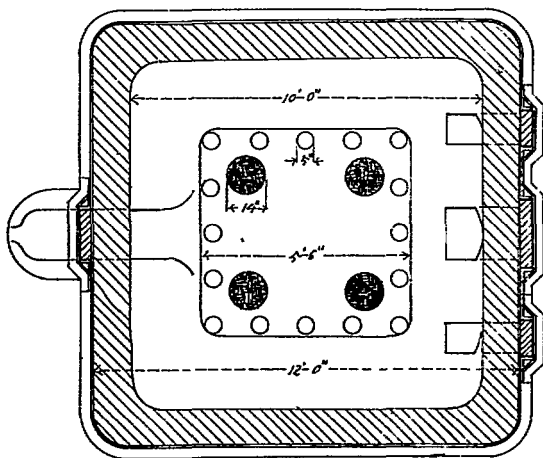


圖 155





■ 158



■ 169

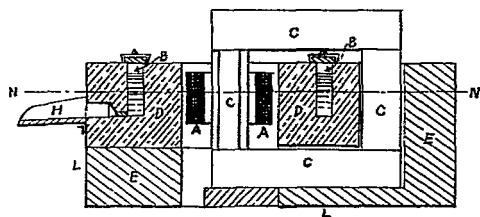


图 160

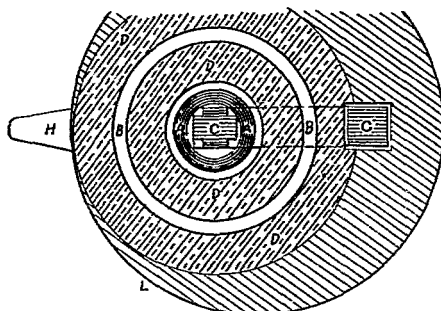


图 161

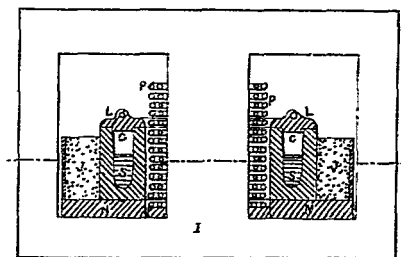
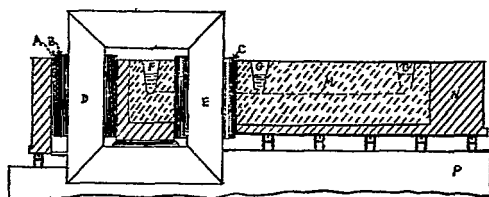
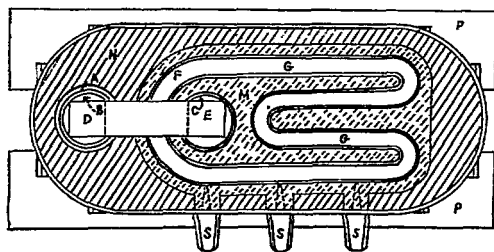


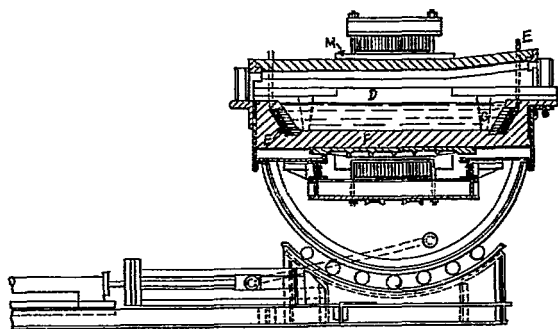
图 162



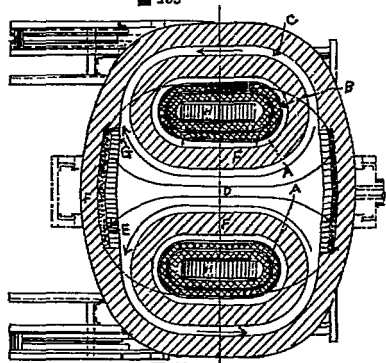
163



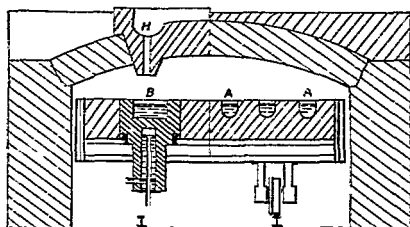
164



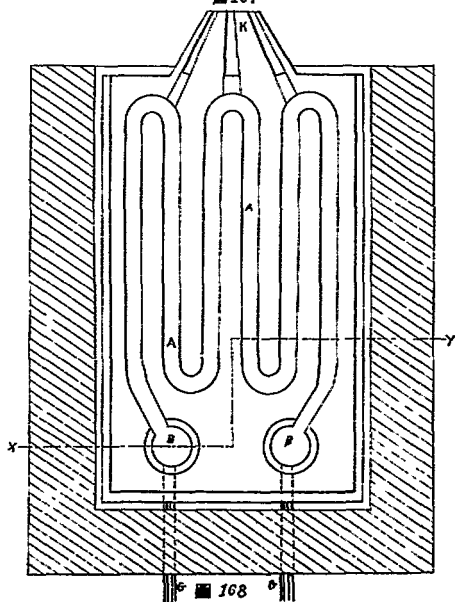
■ 165



■ 166



167



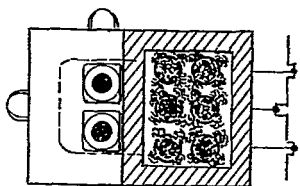


圖 170

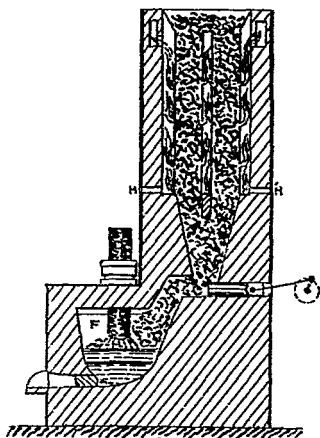


圖 169

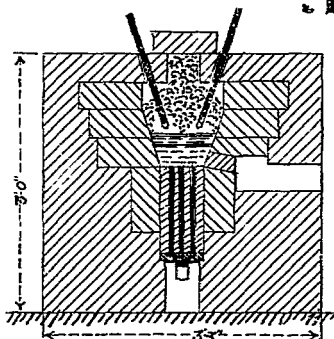


圖 171

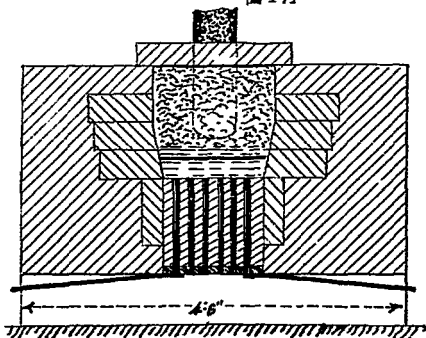


圖 172

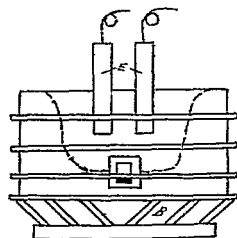


图 173

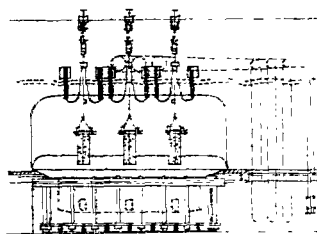
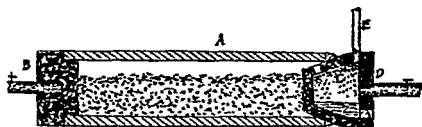
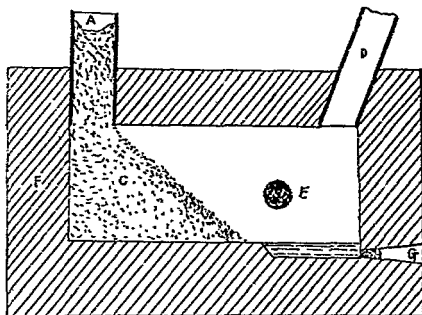


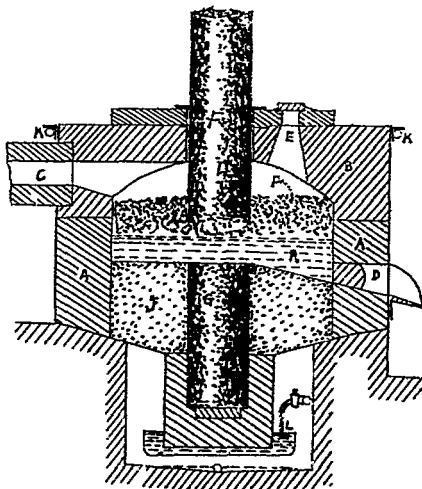
图 174



■ 175



■ 176



■ 177

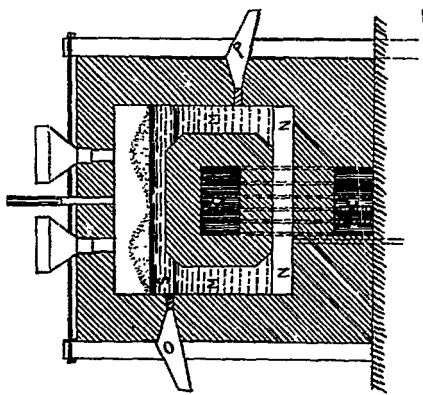
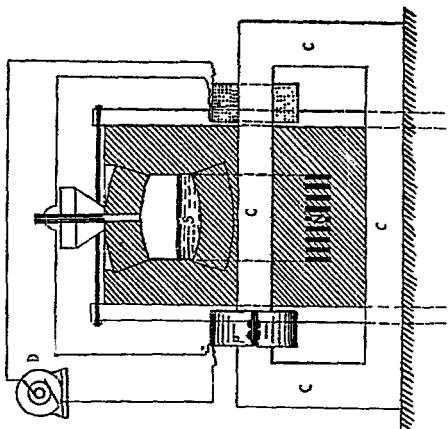
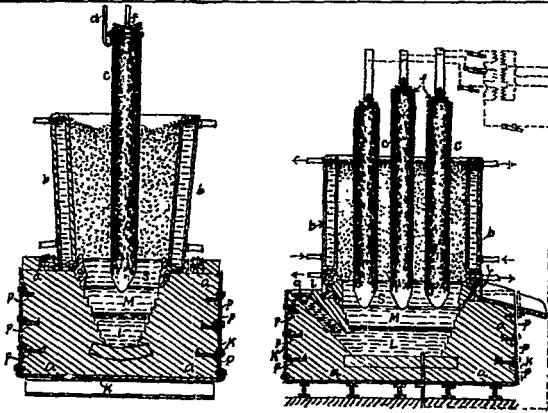
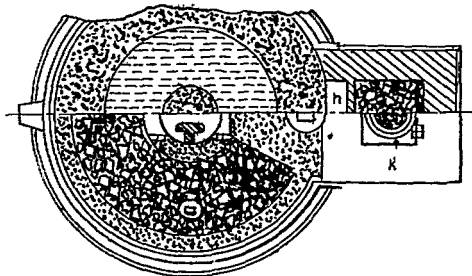
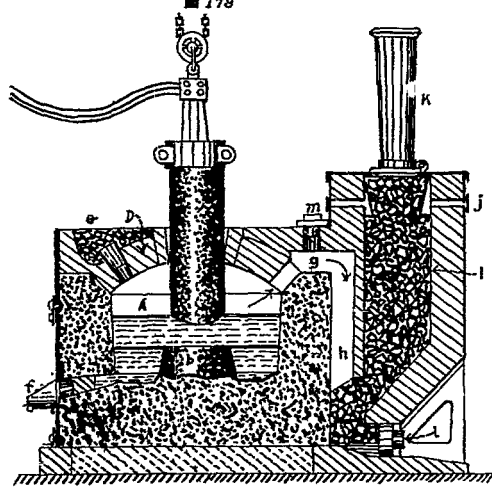


圖 178



■ 178



■ 180

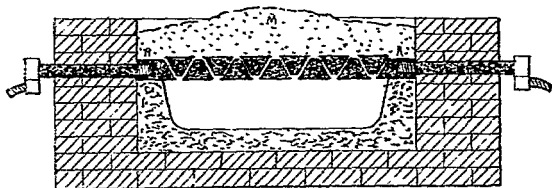


图 181

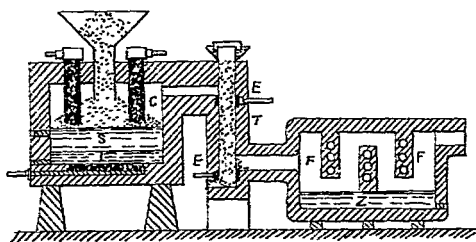


图 182

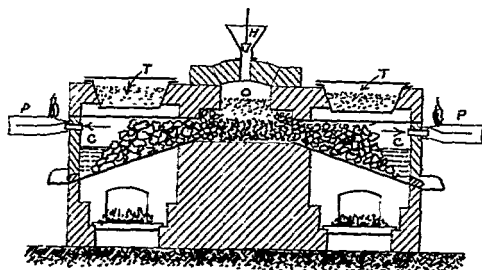


图 183

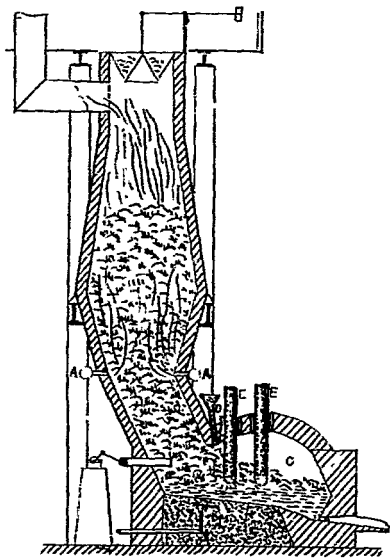


圖 184

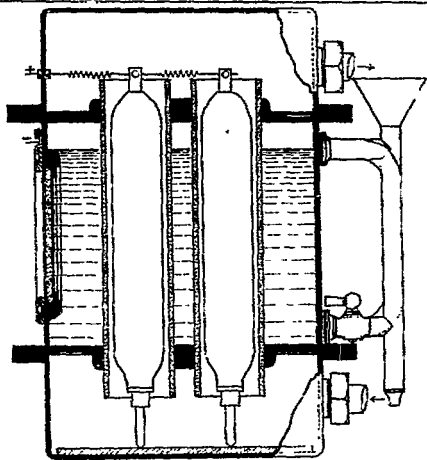


圖 185

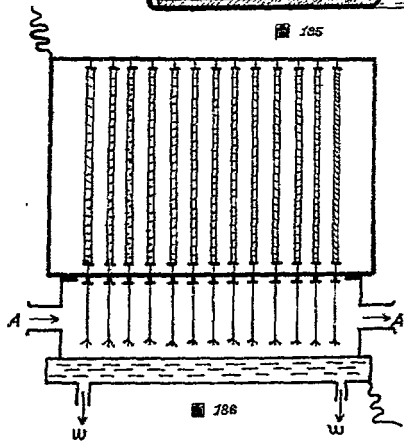


圖 186

圖 187

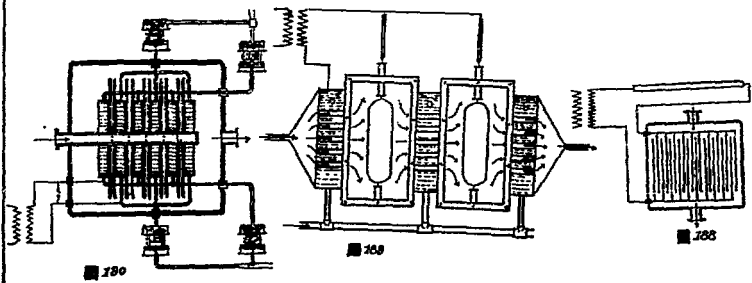


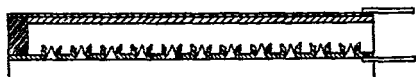
圖 180

圖 188

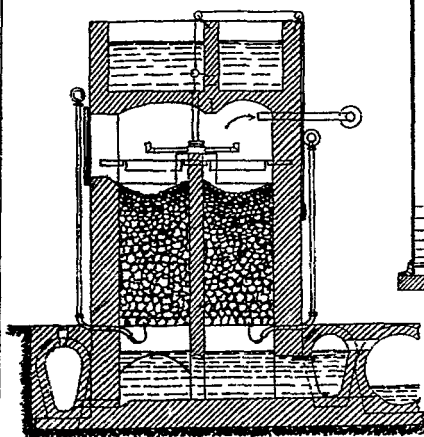
圖 189



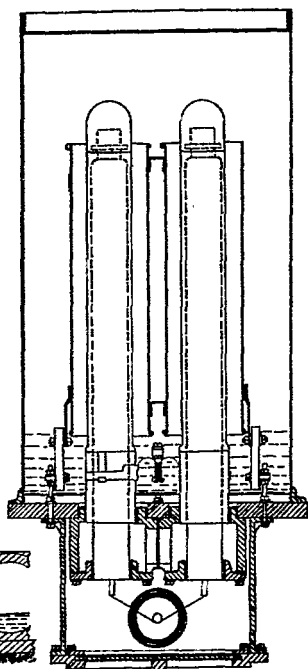
■ 192



■ 193



■ 194



■ 195

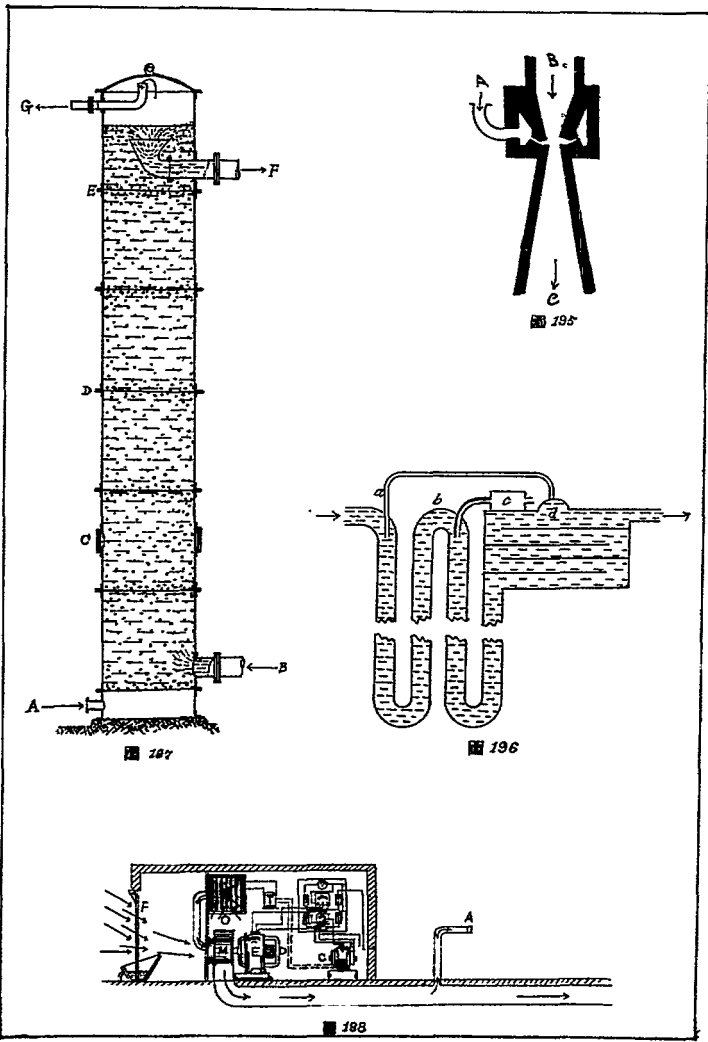


图 187

图 195

图 196

图 188

