

書叢小學工

物合化要重其及硫

編樵雪許

行發館書印務商

工學小叢書

硫及其重要化合物

許雪樵編

商務印書館發行

# 目次

第一章	硫黃概論	一
第二章	二氧化硫與亞硫酸	七
第三章	硫化物及硫黃之氯化物	一一
第四章	硫酸鈉	一七
第五章	鈣鋁鉍銅鐵鋅等之硫酸化合物	二五
第六章	硫酸	三〇
第七章	硫酸之製造(上)	三五
第八章	硫酸之製造(下)	四〇
第九章	塔式製造硫酸法	四八
第十章	發煙硫酸	五一

硫及其重要化合物

二

第十一章	硫酸之濃厚與除砷法及他附屬設計	五九
第十二章	硫酸製造中所得之其他物質	六七
第十三章	硫酸之功用	七一

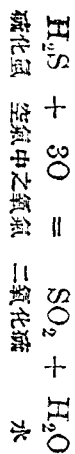
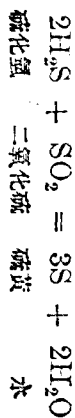
# 硫及其重要化合物

## 第一章 硫黃概論

硫黃 (sulphur) 之出產，自昔則首推西西里 (Sicily) 及其他火山帶地方，而今則大不如昔。一千九百零九年，西西里之小硫黃礦停採者，凡八十餘處；而其餘之五百餘處，其每年產量超過一千噸者，亦僅六所。故至一千九百十二年，西西里所產硫黃，在世界上之總量，已由百分之九十四，降而至於百分之五十。而一千九百十四年之產量為三十三萬噸，一千九百十九年之產量為十八萬噸。足見西西里島所有之硫黃，已年見稀少。故在全世界上，今日當推北美合衆國所產硫黃為最多，而各州之中，尤推露西那 (Louisiana) 及塔克斯 (Texas) 為最著。蓋西西里島之硫黃工業，墨守舊法，不求開採方法之改進，因之所費甚巨，而出產甚微，其衰落遂日甚一日。即以運礦而論，雇用人



工，由坑道中將硫黃運至地面，不惟效率極小，工資甚大，且為保護勞工生命者所不許。故今日研究硫黃者，於西里里未多注意及之。此外產硫黃之地，如冰蘭 (Iceland)、墨西哥 (Mexico)、日本、新西蘭 (New Zealand)、希臘、考克西亞 (Caucasia) 等處皆有焉。大抵有死火山或火山地帶，皆有硫黃。其所以生成天然硫黃之理，蓋由硫化氫 (hydrogen sulphide) 與二氧化硫 (sulphur dioxide) 之作用。而二氧化硫之生成，則由硫化氫之一部分燃燒而生，其變化如下列方程式所示：



此外硫黃之產生，亦有因石膏及其他硫酸化物礦，在相當之溫度，經瀝青質 (bituminous matter) 之還原而生成者亦有之。至於經微生物之作用，在溝渠或污穢河渠中，使硫化氫還原成硫酸化合物而得硫黃，其量不大，不足視為商品。若硫黃泉，則由微生物與海藻之作用，使水中所含之硫酸化合物遊離其中之硫黃。據許多礦學家之觀察，有許多地方所含有之硫黃，即由於此等細微

植物之作用而來。在製造點燈煤氣時，即用含水氧化鐵，以除去氣中有毒於衛生之硫黃化合物，其主要者，如硫化氫是也。凡用過之氧化鐵，如暴露於空氣中，經相當時間後仍可再供使用而效力不減。因此氧化鐵與煤氣中之硫化物化合而為硫化鐵，覆於氧化鐵之表面上，經空氣之作用，而使其硫黃遊離也。故一再往復，直使用氧化鐵至無用為止。此種無用之氧化鐵，其中大約有硫黃百分之五十，若燃燒之，則生成二氧化硫，與燃燒硫黃鐵礦所得者相同。近代許多之硫黃，即由鹼屑 (alkali waste) 中設法收回；但昔日用路布蘭法 (Leblanc process) 製鹼者甚多，故此項鹼屑之副產量甚大。今則以電解法 (electrolytic method) 代路布蘭法，則此種廢物中收回硫黃之量，無形減少矣。若言歐洲自來所用之採取硫黃法，本篇無特別敘述之必要。凡含有硫黃之大塊岩石，其中多夾雜石膏，採出後混以燃料，堆為一處，如小邱然，其表面以小塊粒屑覆蓋之，於硫黃堆之下方小穴中點火，則燃料着火，硫黃遂藉燃燒時所發之熱，與燃料之熱，逐漸將硫黃由夾雜之大塊中熔出。如此方法，大約可收回硫黃礦石中之硫黃為百分之六十，餘則化為硫黃蒸氣而逃散，大有害於附近之農作物。故此法大都廢棄，用之者少，而代以較為改良之一種燃燒爐，能保存較多之熱量，故用之甚

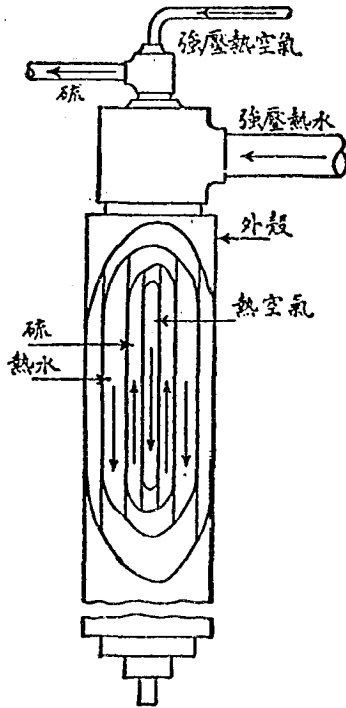
爲經濟。如吉耳爐 (Gill furnace) 者，經許多之改進，爲硫黃礦中通稱之山飛泥破 (Sanfilippo) 爐，頗能增加硫黃之產量。更有採用過熱蒸汽法 (superheated steam process) 者，從硫黃礦收回硫黃之量，可增至百分之九十。惟此法需要較多量之燃料，在西西里島不易得也。大凡從礦石中最初取出之硫黃，因僅從熔融而來，故質地不純，不足以供製造原料之用。若再加蒸餾或昇華法處理之，約能剔除雜質百分之三至四。當硫黃被熱至攝氏溫度計約一百十五度（華氏溫度計二百三十九度）時，則熔成淡黃色之液體，若溫度再上昇，則液體之顏色黑黯且變濃厚，至攝氏溫度計一百八十度時，硫黃熔液變爲黑色，且不易流動，若再加熱，則此黏稠之物質，又化爲液體，此時溫度約爲攝氏溫度計二百六十度也。但較之在攝氏溫度計一百八十度時之滑動，則爲不如。此後再加熱至攝氏溫度計四百四十四度，則起沸騰。在沸騰點時之硫黃，化爲棕紅色之蒸氣。如以磚砌成小室以收納此種硫黃之蒸氣，則凝結而得純粹之硫黃。若磚室中之溫度並不甚高，則硫黃附於室壁，成淡黃色之粉末，謂之硫黃華 (Flowers of sulphur)。若磚室溫度漸次上昇，則硫黃熔爲液體，積於室底，引之入模，可成棒狀之硫黃棒。此種硫黃中，不免含有砷 (arsenic) 及其他稀有之元素。硯



(selenium)，雖經蒸餾，亦不能除之也。在露西那(Louisiana)之採硫黃，則利用過熱蒸汽，或過熱之水。故能採得數百萬噸之巨，而為他處所不及。該地所藏硫黃礦之形勢，約有半英里直徑之幅員，覆以五百呎深之砂、泥、岩石，自一千八百六十八年來，即發見此礦，但因開採方法之拙劣，不惟未見成功，且因而喪失許多工人之生命。

有佛那什(Frasch)氏者，發明有效之方法，於礦地開較大之孔，插入四層之套管，深入礦底，如第一圖所示。將受高壓而熱至攝氏溫度計一百八十八度之熱水，打入最外之兩套管

中，(管之直徑為六吋與八吋)使管之四圍及其底部之硫黃受熱而熔解；次以壓縮之空氣，自套管中之一吋徑管中打入，則硫黃液受空氣之壓，從壓縮空氣管外面之套層中噴出。此套層之直徑，



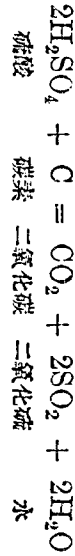
第一圖

約爲三吋。每井一日之產量，約爲四百五十噸。惟此種硫磺液中，含有多量之空氣，故質地疏鬆，比重較小。在採得時，先盛入大槽內，每槽有可容至十五萬噸者。俟冷凝後，碎爲大塊，運至各處。如露西那所產者，其中含有百分之九九至百分之九九·六之硫磺云。

## 第二章 二氧化硫與亞硫酸

當燃燒硫黃或硫化礦時，吾人必聞一種特別之臭味，此即所謂二氧化硫氣，若火車用煤，或他用煤而含有硫化礦者，則經燃燒時，亦例有此氣之生成。有人稱爲亞硫酸氣，則未見正確。蓋所謂亞硫酸，乃指二氧化硫氣溶於水中者而言。在平常之溫度，一容積之水，約可溶解五十容積之二氧化硫氣，在一氣壓之下也。製造硫酸者，須先發生二氧化硫，其方法於他章專論之。本章則討論如何可以製取濃厚二氧化硫之溶液，及其純粹之液化氣體，以供許多工業之用。爲達此目的而使用之爐，在英國倫敦則有舍其森堡機器公司 (Sachsenburg Engineering Co.) 所製之一種。當硫黃燃燒化爲二氧化硫後，經冷卻裝置，引與冷水相接觸而被吸收。其裝置爲往復式，當冷水吸收此氣將近飽和時，則將此稀淡之二氧化硫氣引與新鮮之水相接觸。故水流與氣流之方向正反對，如此則可得濃厚之溶液，而免氣體吸收之不盡。

當硫酸與木炭相遇而分解時，亦可產生二氧化硫。如硫酸之濃度甚高，則其作用可表如次式。



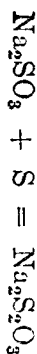
如用稀硫酸，則發生一氧化碳 (carbon monoxide)，有時且發生含有硫黃之氫氣。若從硫化礦中製取二氧化硫，則需要設備精緻繁複之工廠，方克有濟。以後講述硫化礦燃燒爐時，再說及之。惟從此種裝置所發生之氣體中，含有二氧化硫之量，不過百分之六至百分之九而已。當此種氣體，被水吸收後，稀亞硫酸 (sulphurous acid) 之溶液加熱，則水蒸氣與二氧化硫氣相混合，引入特別製造之塔中，從塔頂上噴下相當量之水以調節塔中之溫度，如此則水蒸氣可以凝結，而含有少量水蒸氣之氣體乃得引入工作中之另一部分，另在較小之塔中，用硫酸以吸收二氧化硫中之水分，而使之乾燥後，乃壓縮之，所得之液化二氧化硫，盛入鐵筒中，以供多量之採用。其液化時所用之低溫，乃用鹽與冰之混合，或不用寒劑，僅加大氣壓至三氣壓，亦可。其液化二氧化硫之沸騰點為攝氏溫度計零下八度，其凝固點，則為攝氏溫度計零下七十五度。此外在歐洲方面，最近有兩種特別之

專利，若用之於適當之環境，亦可收經濟之效。此兩種專利中所用之原料，均為硫酸鎂（magnesium sulphate）。其一方法則將硫化氫通過低赤熱之硫酸鎂上，可得十分純淨之二氧化硫，以供液化之用；惟所用之硫化氫，亦須純淨方可。其一則取焦炭或煤之細粉，與硫酸鎂相混合而熱之至攝氏溫度計六百度乃至七百度，亦可得二氧化硫。

二氧化硫可用以供漂白紙料、稻草、木材、毛質、絲質等之用，同時對於果類、酒類、肉類、糖等之防腐，亦可用之。蓋此氣含有少許之轉化作用（inverting action）對於有糖之食品，甚為相宜。又如船上之迅速消毒，或驅逐鼠類，撲殺蛀蟲時，使用二氧化硫亦甚便利也。

當液體之二氧化硫蒸發時，能吸收多量之熱，故人造冰廠採用之。溶於水中之二氧化硫，雖名之為亞硫酸，然此酸不甚安定，故單獨存在者甚鮮。從此酸所得之亞硫酸鹽，有甚重要者，如亞硫酸鈉（sodium sulphite）之正鹽  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  稍有鹼性，而其酸性鹽亞硫酸氫鈉  $\text{NaHSO}_3$ （sodium hydrogen sulphite）則稍有酸性。此亞硫酸鈉之製法，可將二氧化硫氣通過苛性梳打（caustic soda）（氫氧化鈉）之溶液，直至飽和，則先生成亞硫酸氫鈉，次以等於前量之苛性梳打溶液加

入之，使此溶液靜置冷卻後，即可得亞硫酸鈉之結晶。在大規模之製造時，則採用碳酸鈉，即結晶之洗濯梳打 (washing soda) 也。將碳酸鈉置於槽底，以二氧化硫氣自槽底通入，所生成之亞硫酸鈉溶液，可用其餘之梳打中和之。在工業上，亞硫酸鈉可用為除氯劑 (anti-chlor)，以除去紙料、棉花等因漂白而含有之氯素，且因有少許之漂白作用，故用之於纖維或加入糖汁中，可阻止其在濃厚時變為棕色。照相藥料中亦採用之。亞硫酸鈉亦為有力之除氯劑，一硫硫酸鈉 (sodium thiosulphate) 即一般誤稱為 hyposulphite 者，可用硫黃與亞硫酸鈉溶液共同煮沸而得之。如

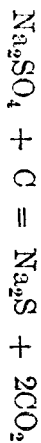


亞硫酸鈉      硫黃      一硫硫酸鈉

在照相術上，則用之為定影劑，能從照相片上溶解未經露光之銀鹽，中國藥房中所稱為大梳打者是也。在染業上，則用之為有力之除氯劑。而試驗室中，於還原作用上，亦多採用之。又如低亞硫酸鈉 (sodium hydrosulphite)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  者，亦為有力還原劑之一，在藍靛之染色術上，可用為印染色中之消色劑。商業上所稱為 "Hydros"，"Formosul" 等，皆為含有低亞硫酸鹽之別名也。

### 第三章 硫化物及硫黃之氯化物

從硫酸鈉 (sodium sulphate)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  中除去氧氣，則得硫化鈉 (sodium sulphide)  $\text{Na}_2\text{S}$ 。俗稱爲鹽餅 (salt cake) 者，即粗製之硫酸鈉也。若加入煤屑於爐中熱之。



鹽餅

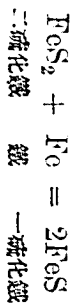
煤屑

硫化鈉

二氯化炭

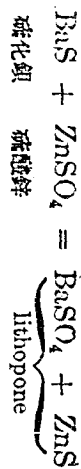
即得硫化鈉。在染色術用以調製染料，如棉織物之染色，即不可缺。然大宗之用，則在製革廠中，用之爲脫毛劑。硫化氫或含硫氫氣之存在，前曾言之，在化學工廠或試驗室中，如以稀硫酸加於硫化物，則間有不快之惡臭發生。化學分析術中，欲分別或測定金屬時，此氣之爲用甚大。每種金屬之硫化物，大都自有特別之色彩。如用爲塗料之硫化鋅 (zinc sulphide) 爲白色，硫化鎘 (cadmium sulphide) 爲黃色，硫化汞 (mercury sulphide) 爲紅色，即其一例。且硫化金屬之區別，除特殊顏

色外，又可分爲次之兩大類。(a)在稀酸液中不溶解者；(b)在鹼性液中不溶解者。據此，遂可將混合一羣之金屬化合物，遂一分開，各爲一類，亦足見硫化氫功用之偉大也。平常用於製造硫酸之硫化物，大都含有砷元素或其化合物，在許多用途上，必須將其除去。故亦可利用硫化氫使與砷化合物成不溶解於硫酸中之硫化砷；惟硫化氫具毒性，不宜吸入肺中。鐵之一硫化物，常用以供製造硫化氫，如以硫黃與鐵粉相混合而加熱，二者遂能直接化合。如從硫銻礦中取出銻元素，則硫化鐵卽爲此冶金法中之副產物。若以二硫化鐵與含有鐵質之物相熱之，則二硫化鐵(iron disulphide)轉化爲一硫化鐵(iron monosulphide)，如下式所示：

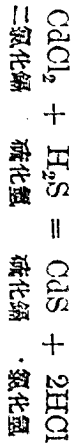


硫化鋅與硫酸鋇混合而成之物，卽成白色之 lithopone 塗料，爲白鉛塗料之代替品。以此物對於施用者不致中毒，且遇硫化氫亦不變黑色也。所謂 lithopone 之製法，可於硫酸鋅之熱溶液中，加入硫化鋇(barium sulphide)之熱溶液，而使之沈澱，其變化爲：





次將所得之沈澱，以水洗濯後，曬乾，再加強熱，方可供製造塗料之用。硫化鎘可用為淡橙色或黃色之塗料，對日光有抵抗力，不致失色，其覆被能力亦好。其製法可於鎘鹽溶液中進入硫化氫，則得硫化鎘之沈澱。例如下式所示：

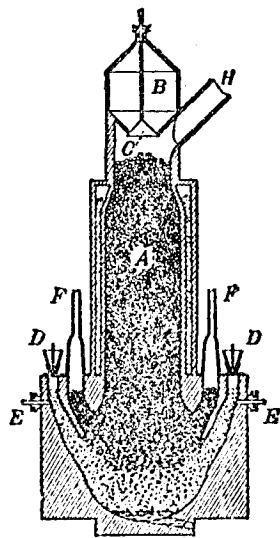


即其一種方法也。一硫化汞為有價值之顏料，其天然產者，謂之硃砂，有鮮紅色；惟用時須加碾磨，方成細粉。若銀硃，則人造之一硫化汞也。其製法分乾燥與潮濕兩種，所謂乾燥法，又稱昇華法（dry or sublimation process），不及潮濕法（wet process）製作之佳。茲以硫黃粉與水銀相混合，十分碾拌，則得黑色之粉末，次以濃厚之氫氧化鉀（potassium hydroxide）溶液加入之，則得紅色之一硫化汞。一硫化汞本有紅黑二種，當硫化氫通過汞鹽溶液中，則生黑色之沈澱，取此沈澱

加熱，則可得紅色之結晶。此物所製之紅色塗料，其色澤固易晦暗，然用於空氣污穢之城市中，較其他紅色不易變黑，為其優點。二硫化碳 (Carbon bisulphide) 可於高溫度間，使硫黃與碳兩元素直接化合而生。

其合成用之爐，有自外部加熱者，亦有用電熱於內部者。在北美合衆國因電費低微，製造此物，則多利用電熱。於直立式之爐中（第二圖），盛入木炭，以硫黃蒸氣自下輸入，則得二硫化碳之蒸氣，於爐之頂部引入凝結塔中，即得二硫化碳之液體。在昔日老式之爐，消耗燃料甚多，且須常常更換爐子，較之利用電熱之爐，不如遠甚。由凝結塔中所得粗製之二硫化碳液，可加入苛性梳打及其他藥劑處理後，再行蒸餾，可使淨盡。既清淨後，其臭味便與粗製者不同，因所含之雜物已去，不致使人嗅覺十分不快也。二硫化碳之蒸氣，在低溫時，即可點燃，其沸騰點僅為攝氏溫度計四十六度，或華氏

第二圖



A, 為木炭。 B, C, 為木炭入爐處。 D, 為硫黃入口。 E, 為通電之極。 H, 為引二硫化碳氣入凝結塔之路。

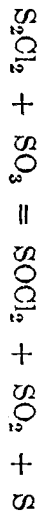
溫度計一百十五度，故貯藏或移置時，務須與火遠離，否則一經引着，即遭火險。在工業上則利用二硫化碳有溶解油類、脂肪、硫黃等之特性，故橡皮工業上亦用之。此外則用以殺殺類之害蟲，然因防其有易燃之險，故近世多以輕油或其他不易燃之液體如四氯化碳 (carbon tetrachloride) 等以代替之。

硫黃與氯元素之化合物，可生成三種：一爲一氯化硫 (sulphur monochloride)  $S_2Cl_2$ ，二爲二氯化硫 (sulphur dichloride)  $SCl_2$ ，三爲四氯化硫 (sulphur tetrachloride)  $SCl_4$ 。其用途則在橡皮加硫黃之冷法中，可單用一氯化硫，或含有溶解硫黃之一氯化硫加入其間。又製藥物及染料時，亦採用之。若一氯化硫與水相遇，則立即起加水分解作用而生二氧化硫與硫黃。其變化如次式：

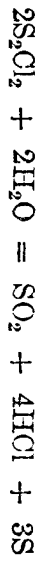


又三氯化硫與一氯化硫相遇，或二氧化硫與氯同暴於直射日光不時，即得二氯化硫氧 (Thionyl

chloride)  $\text{SOCl}_2$  及氯化硫醯 (sulphuryl chloride)  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  之液體。如次式所示：



一氯化硫    三氯化硫    二氯化硫    二氯化硫    硫黃



一氯化硫    水    二氯化硫    氯化氫    硫黃

又三氧化硫若與鹽酸作用，則得氯磺酸 (chlorsulphonic acid)  $\text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl}$  為製造染料、糖精、防腐劑之原料。其變化如次式：



鹽酸    三氧化硫    氯磺酸

## 第四章 硫酸鈉

世界各國產天然硫酸鈉礦之處甚多，或為溶液，或為固體，沈積於乾涸之湖底中。其結晶之硫酸鈉，通稱為驚奇鹽 (Glauber's salt)，中國藥店中所謂芒硝是也。在有名之西布林湖 (Siberian lake) 內，出產極多，其分子式為  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ，含有十分子之結晶水。又有所謂天然芒硝礦 (thenardite) 者，為不含結晶水之硫酸鈉。有與石膏相混雜者，則謂之石灰芒硝 (glauberite) ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CaSO}_4$ )。許多礦水中含有多量之硫酸鈉，與含有碳酸鈉 (sodium carbonate) 相似。天然水中有所謂苦水者 (bitter water)，即為含有硫酸鈉與硫酸鎂所致也。在英國洽耳登母 (Cheltenham) 之鹽泉中，則含有食鹽與硫酸鈉，在伊卜松 (Epsom) 之鹽泉中，則含硫酸鎂之成分為多。

近代製造硫酸鈉，在商場熟知者名為鹽餅，即有名之路布蘭製鹼法之初步。此有名之重要化

學工業，不僅製鹼，且有漂白粉、鹽酸等為副產物焉。故本章特別敘述硫酸鈉，以表示此物在化學工業上重要之關係。自氮鹼法，電解法起而代替路布蘭法以後，鹽餅之產量大減，除製造玻璃與製造硫化鈉者需用外，硫酸鈉在鹽酸製造廠中，且視為廢物矣。統計比利時玻璃工廠中每年所用硫酸鈉之量約八萬噸，其他為製造硫化鈉及他物所用者，每年約為一萬噸云。

由產量極豐之食鹽，利用之以為梳打工業之原料，溯其發明之歷史，則首先憶及倪可納路布蘭 (Nicholas Leblanc)。路氏發明而得獎，乃在一千七百七十五年，惜遭法國革命之影響，不獨工廠被佔充公，即氏之專利權亦被奪去，而此有希望可實用之大工業，在氏生前未常目覩，甚可哀矣。當路氏未發明此法之前，普通所用之鹼，則取海藻灰之汁製之，不如從食鹽製取之便利。自拿破崙禁止外國船舶入口，法國鹼之來源斷絕，拿氏曾懸十萬法郎，以為新法製鹼之獎勵，路布蘭乃有斯法之發明。得公爵阿倫氏 (Orléans) 之助，出資建廠於登里士 (St. Denis) 惜當時之鹽稅太重，成本增加，而公爵又不久被害，遂使此發明大家窮困以死。廠後至一千八百十四年，陸希 (Lug) 及滕蘭特 (Tennant) 兩氏首先利用此法，建兩製造廠於英國，惟其規模甚小。至一千八百二十三年，

茂時巴乃特 (Musprat) 乃於利物浦耳 (Liverpool) 地方爲大規模之製造，惜廠地不能擴充，仍不能發達也。在德國則有侯門 (Hermann) 公司，於一千八百四十三年採用路氏法，厥後各工廠次第採用。除機械方面，經許多之改進外，其製造原理，則與氏當日所指示者無殊。若在法國，則直至一千八百八十六年方在巴黎造氏之像，以爲紀念焉。

當路布蘭法之用於製造也，爲世人所怨惡，而工廠且累被訴訟，以工廠中放出之臭氣，有害衛生與農作物也。雖建立四百呎高之煙筒，仍不免除毒氣之散布。直至一千八百三十八年，葛沙及氏創設葛沙及氏焦煤塔凝結器 (Gossage's coke-tower condenser) 以後，其困難方見減少。至一千八百五十年，英國章得乃士 (Widnes) 與弗林特 (Flint) 兩處之製鹼廠方獲較大之成功，其出產之量，在今日比較，誠爲少數，然在當日不能不視爲有進步之收穫焉。茲將一千八百五十二年與一千八百七十二兩年兩廠出品之總量，比較如次：

出品名稱

一八五二年

一八七二年

鹼 (alkali)

一六三〇〇噸

九三六〇〇噸

洗濯梳打 (washing soda)

三五〇〇噸

八六五〇噸

小梳打 (soda bicarbonate)

一一〇〇噸

一一七〇〇噸

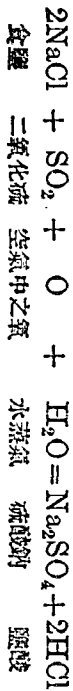
漂白粉 (bleaching powder)

一二五〇噸

八〇六〇噸

在一千八百八十年，鹼之產量已增至四三〇、〇〇〇噸，及一千八百九十六年，其總量且超出八〇〇、〇〇〇噸。若在一千九百零九年，單論出口之量，在兩廠中，已近一〇〇、〇〇〇噸。

不必需用硫酸而能以食鹽製成硫酸鈉，其法昔日盛用之。其製造程序，近年已漸漸衰落，無人過問，倘能再加以改進，亦未見其不利也。由此法所製成之硫酸鈉，實際上可供製造玻璃工廠之用，以其含有少數之鐵質（約百分之〇·〇八），尚無大礙。在製造時，即用食鹽與被熱之二氧化硫、水蒸氣、空氣等相遇，如次式之變化：



預先將食鹽用機械壓碎，範成小磚，盛入長形之陶土爐中烘乾後，再入於二十呎直徑之鐵製圓筒



中，使成鹽磚。其所以製成磚狀之理，在使各氣體易於接觸，且增加其接觸面也。若用十分純淨之鹽，則較難起上述之變化。普通多用岩鹽為原料，因此等鹽中含有少量之鐵，可視為接觸劑，以生接觸作用 (catalysis) 也 (其詳見註)。最近數年，利用此變化，施於哈格里威法 (Hargreaves process) 中而得幾種專利權者，大都在機械方面加以改良，以減少其困難。其中之一法，乃用食鹽蒸氣噴入二氧化硫，與空氣之混合室中，使之生成鹽餅與氯氣。若有水蒸氣存在，則生成鹽餅與鹽酸。鹽餅之生成，普通可用硫酸與食鹽於盆中相作用，次再入爐中加熱。其爐之製造，在老式者所發生之鹽酸氣與燃料所生成之氣體相混合，不能分開，故欲使鹽酸凝結，甚為困難。因之有鹽酸氣逃逸於外，為害於農作物。且在昔日鹽酸之利用甚少，直無法可以處置此等副產品。較之近年，則此酸之功用且大於鹽餅矣。茲再述製造時之情形：先將食鹽盛入鍍鐵之淺盆中，其直徑約為十呎，使鹽與硫酸相作用而生成大部分之硫酸氫鈉 (sodium hydrogen sulphate) 如方程式所示：



食鹽

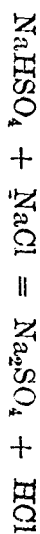
硫酸

硫酸氫鈉

氯化氫

其作用之進行，並不盡如方程式所示之簡單，因有硫酸鈉與未經變化之食鹽同混和於一處。在鑄鐵盆之上，以磚砌成圓頂，以陶土之筒，引盆中所生之鹽酸往凝結塔，或其他需要鹽酸之地方。至於盆之熱度，則可利用爐子煙道之餘熱，使其溫度不十分增大。由此處所得之鹽酸，其品質較之由爐子中所生成者為高。近人之改良，多欲以機械代替人工，以製造鹽餅，於盆與爐兩方面不少改進，仍未臻完善也。當管盆工人以一定重量之食鹽裝入盆中，然後從硫酸槽中放出一定量之熱硫酸（由盆之廢熱作用），使相作用；惟量之多少，宜加注意。因硫酸之濃淡，須視食鹽之性質與情形而異，且與出品之性質，亦有關係。在許多工廠，對於此兩原料入盆之前，均加以嚴密之注意，而不肯稍涉輕忽。平常在工廠中，多排列鹽餅製造時間表，俾鹽餅入爐後，時間一定，則所得之鹽酸，其品質亦不致常常變化。即在食鹽之入盆，與出盆後裝入爐中，各需若干之時間，為之固定。當鹽與硫酸在盆中已十分作用後，管盆工人，即可將盆與爐間煙道之閘門向上開，以長柄之鏟，將盆中物質，移入爐內，經管爐工人將盆中移來物質平均攤開，然後加熱。凡此工作，概須經練熟手，且此時發出之鹽酸氣，非常難堪，生手工人，不易處理也。當硫酸與食鹽作用時，曾言生成大部分之硫酸氫鈉，此物再

與食鹽相互作用而加熱，則生成硫酸鈉。如次式所示：



硫酸氫鈉

食鹽

硫酸鈉

氯化氫

此時已加熱之物質，可盛入鐵箱中，使之稍稍冷卻，否則所發生之鹽酸氣甚難處置。凡有經驗之工人，能製成品質不變之鹽餅，能管理大部分多餘之硫酸，與未經變化之食鹽，俾工作之進行，不致發生障礙。所謂品質優良之鹽餅，含有百分之九十五之硫酸鈉，然一般工廠所製，成分都較此為低也。

(註)接觸劑(catalyzer)乃指另一類之物質，加入化學變化之物質中，能促進其作用之速度。當物質既起化學變化以後，所謂接觸劑之本身，並不起變化也。此種促進化學作用之關係，知之甚早。且經變化後，接觸劑仍照原量收回，其形狀並不變更，故稱其作用為接觸作用。說者以為此等接觸劑在他物質生變化之過程中，其自身亦生成中間物質，俟他物質作用完全後，接觸劑之本身再復原狀；惟此種學說，在特別之例上，固成事實，惜在一般之接觸作用中，不能悉用之以為說明。故接觸作用之真正意義，尚有待於化學家之研究也。此外尚有所謂負接觸劑(negative catalyzer)

者，其功用在於阻止物質化學變化之速度，而使之減低，與前述之接觸作用正相反。總之，一切之物質在某種之化學變化中，都可視為接觸劑，而一切之化學作用，又都可視為由接觸作用所生之結果也。

## 第五章 鈣鋁鉍銅鐵鋅等之硫酸化合物

天然生產之硫酸鈣 (calcium sulphate) 爲量甚多，其乾枯者，不含結晶水；若石膏，則具兩分子之結晶水者也。此外尚有結晶而且透明者，謂之亮石膏 (selenite) 在倫敦泥 (London clay) 中，即含有此物之大塊結晶。今將石膏加熱，約至攝氏溫度計一百二十度，則失去一部分之水，謂之燒石膏，或巴黎膏 (plaster of Paris)。若再以水將此燒石膏之一部分混合，則迅速凝結而成堅硬之塊。倘在最初燒石膏時之溫度過高，則後雖與水相遇，其變成堅硬物質之能力，爲之減少。其故原於燒之太過，成爲死膏 (dead plaster)。故燒生石膏時，其溫度亦須特別注意，太高或太低，都足以減少石膏遇水之凝結力，不可不慎也。通常生石膏中，約含有百分之二十二之水，經燒後，其含水量減爲百分之七又四分之三。

取相當量之硫酸與水礬石礦 (Bauxite,  $Al_2O_3 \cdot H_2O$ ) 加熱，則得硫酸鋁 (aluminium

sulphate) 之濃溶液。將此熱濃溶液傾入淺盆內，俟其凝固，即得硫酸鋁之結晶塊。在製革工業及造紙工業上則用之為填充劑 (filler) 及硬化劑 (hardener)，在淨水法中，為主要之淨水劑，能使混濁之水，為之澄清。蓋水中所含重碳酸化合物 (bicarbonates) 與硫酸鋁相遇，則生成輕鬆浮大之氫氧化鋁沈澱物，能將水中浮游或溶解之有機物黏着而沈於水底。此種現象，謂之吸着作用 (adsorption)。同此例者，如用木炭以消失糖汁之色，以富勒氏土 (Fuller's earth) 處置油類，皆此作用也。

硫酸鋁之用為媒染劑 (mordant) 者，其中須不含有遊離硫酸或鐵質，方為合用。因金屬化合物與染料相遇，則生污點。如為鐵之化合物，則其污點為紫色，影響於染料固有之色彩。硫酸鋁與其他數種之硫酸化合物有同一性質，能與鹼類之硫酸化合物相聯合而成為礬類物質。而此等礬類之結晶，悉含有二十四分子之結晶水。其中最熟知者為鉀礬，(普通稱為明礬) 其分子式為  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ，鐵鉀礬，其分子式為  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ，鉻鉀礬，其分子式為  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ，鉍礬，其分子式為  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 。鉀礬可從含有鋁元

素之礦物製取之，如礬石 (alum stone)，即爲極好之原料。因其成分本爲硫酸鉀與硫酸鋁也。若將礬石先用火焙後，以硫酸浸漬之，則可得明礬之結晶於此溶液中。所有明礬及硫酸鋁之功用，其最要者，爲媒染劑，次之用於造紙及製皮革，如礬溶法 (alum tanning) 是也。

硫酸銨在農業上視爲有價值之化合物，許多人造肥料之主要成分也。其重要之來源，現今則從煤之乾餾，煤氣工業，焦煤製造業中副產物取得。普通所稱爲氨液或煤氣水者，其中約含有百分之一之氨。若加熱於此等液中，則氨化氣逸出，可吸入硫酸中，即得硫酸銨。商場中所出售之硫酸銨，多爲淡灰色，且含有遊離之硫酸及其他不純物。近年在製造上，加以甚大之改進，在英國所產者，每年約五十萬噸，其品質不亞於德國所產者。

硫酸銅，一名膽礬 (copper sulphate or blue vitriol)，在銅之鹽類中功用最廣。其製法則以銅屑溶於稀硫酸之熱溶液中（有空氣在）而得。當硫化銅礦若久置潮濕之空氣中，則漸次氧化而爲硫酸銅。故應用此作用，可從銅礦中或含有少量銅質之渣滓中，取出金屬銅。至於處理硫化銅或焙燒礦渣之法，將於製造硫酸章再詳言之。茲略說硫酸銅之製造法。將稀硫酸之熱溶液與銅粒

相接，因空氣之存在，往復使銅粒與流過之硫酸起作用，而得濃厚之硫酸銅溶液，傾入槽中，俟其結晶。因硫酸銅有特別之用途，故製造之量頗大。如葡萄園中則用之以殺葡萄之害蟲及病徵。有單用者，有與他藥合用者。種甘薯及其農作物亦常用之。僅在意大利一國，其每年用硫酸銅之量為七萬五千噸。其他如法國，所用亦不少。此外如銅之電鍍、木材防腐、顏料製造等，所用之硫酸銅，其量亦甚可觀。

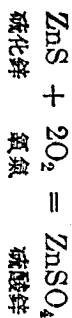
硫酸鐵，一名綠礬 (iron sulphate or green vitriol)，有幾種工業上用之。其製法可溶鐵屑於硫酸中而得，然尚有低廉之製法也。試將二硫化鐵礦，即黃鐵礦之一部分，焙之，使之化為一硫化鐵，露置空氣中，經氧化而為硫酸亞鐵 ( $FeSO_4$ )，以水浸漬之，經濾淨後，移入結晶槽中。在以稀硫酸洗淨鐵板，預備鍍鋅，或洗淨鐵棒，預備拉絲時，綠礬即為此等工業之副產物，可從洗鐵後之硫酸液中收取之。其最大之用途，則在以蘇木染毛織品為黑色時，用為媒染劑。又製造黑墨水，及各種之藍顏料，如普魯士藍等，亦多用之。

漂亮之藍色裝飾石料，本由天然生產者，現亦可以人工製造之，即所謂紺青 (ultramarine)



是也。紺青大量之製造，可用陶土，硫酸鈉，硫黃及煤等相混合而熱之即得。此種顏料，在印刷壁紙，配製塗料，改變紙料之黃色，或草帽辯之黃色，用之甚多。

硫酸鋅，或名皓礬 (zinc sulphate or white vitriol)，可焙燒硫化鋅（即方鋅礦）礦，使之氧化而為硫酸鋅。如次式所示：



以水浸漬，得其溶液，使之結晶。其功用之大者，如白花布之印染，油畫之用為乾燥劑，藥劑製造，及染色術上皆用之。

## 第六章 硫酸

硫酸之爲用，在世界工業中，較任何原料尤爲重要。甚至每種製造之步驟中，或某一方法中，悉不能離之也。故世界各國物質文明之程度，幾視其國中所消耗之硫酸之量爲標準。誰爲第一發明硫酸製造之人？考之於史，不能正確言之。惟化學史中所載，不外昔日之方士，有名吉貝耳（Geber）者，曾述硫酸。謂攀加強熱，則能提出一種精油。此油有強大之溶解能力，而其性質究竟如何，則未加以詳細之研究。至十五世紀時，有僧名貝瑟耳魏冷替（Basil Valentine）者，確具實驗化學之智識。與其徒衆，共同講論，謂此種精油，可由兩種方法製造之。一爲蒸餾綠攀與矽石之混和物，二爲燃燒硫黃與硝石於潮濕之空中。其所得者，誠不免爲亞硫酸與硫酸之混和體，然貝瑟耳之才，實足驚人。至十六世紀之末，有李倍威（Libavius）氏者出，不惟公認上述之二法可製硫酸，且另有簡單之方法，以爲製造此酸之用。或從攀類，或用綠攀，或以硫黃，其所製得者，悉爲同一之硫酸。此酸之傳入英國，

則爲康利里時拙貝兒 (Cornelius Drebbel) (康氏生於荷蘭其時則在一五七二年) 時在一千六百零四年也。其來時與其友韓金施 (Huygens) 同道，乘舟自威思明特 (Westminster) 至格靈韋基 (Greenwich) 至一千六百三十四年，康氏 死於倫敦。綜其生平，除介紹硫酸 至英國 外，且發明人工孵卵器。卽顯微鏡之用於英國，亦氏之力也。若以硫黃 與硝石 相混合而製硫酸，考之信史，實始於李非兒 (Lefevre) 與李密乃 (Lemery) 二氏。然在英國 得此法之專利權者爲魏德 (Ward) (生於一六八五年，死於一七六一年)。魏氏 於此法之管理，頗有經驗。先建製造廠於推金母 (Trentonham) 爲附近民衆所不悅，及於一千七百四十年遷至里其孟 (Richmond)。其廠中乃取硫黃 與硝石 混合於鐵罐中加熱，而凝結其所生之氣體於盛有少許水分之玻璃 瓶內，再於沙盤將所得之稀硫酸 入玻璃 瓶中蒸餾之，而使其濃厚。由此法所得之酸，與用綠礬 所製者不同，其成本亦甚低。然此種玻璃 蒸餾器甚易破壞，故於一千七百四十六年，有白明漢 (Birmingham) 之洛貝克 (Rabuck) 者，乃介紹鉛室法於魏德氏。其首建之第一鉛室，容積甚小，其面積不逾十平方呎。將硫黃 與硝石 混和，裝入罐後，卽置室中，而閉其門，通入空氣，所生之硫酸 氣爲水所吸收，以後又加入新

原料，以便繼續工作。如此所得之酸，不僅供英國之用，且多輸出，名曰英國硫酸 (English sulphuric acid)，至今猶行銷於各國。一千七百七十二年，有金施可特 (Kingscote) 與魏耳克 (Walker) 兩氏，建硫酸廠於巴特許 (Battersea)，後十年，又建一廠於依克克耳 (Eccles)。此廠中之鉛室，共有四具，高十二呎，大十平方呎，長四十呎。自此以後，鉛室方法逐漸改進，燃燒硫黃，另於室外行之。而通入鉛室中之氣體，且先與水蒸氣及氧化氮氣相混合。如此則變化之作用迅速，而硫酸之產量增加。在一千七百八十八年之前，硫酸之消耗量甚少，但在今日，氮氣之用於漂白者甚多，施行此種漂白時，又需大量之硫酸為之助，故硫酸之用，遂不可計。製造硫酸之主要作用，則在氧化硫黃。當其燃燒時，先使之變為二氧化硫  $SO_2$ ，再進而為三氧化硫  $SO_3$ ，溶於水中，則得硫酸，如下三方程式所示：



在第二式中之變化，若僅用空氣或氧氣與二氧化硫混合，其化合為三氧化硫之量極少，非加入

氧化氮爲之接觸，則此氧化作用不致發生。對於此變化之理論與方法，說者甚多，不能盡述。惟舉其重要者，則知此種氣體在鉛室中時之變化，其成分與物理之境遇，故表示其變化之式，可列爲長篇；且在同一時間中，在各部分上，可起不同之變化。下列二式，僅示綱要，其中間之生成物，雖確知其存在者，亦不暇詳爲列舉焉。



由上式觀之，僅需少量之過氧化氮，已足敷氧化多量二氧化硫之用。因氧化氮與空氣中之氧，可循環作用，往返變化也。然在實際上，總不免稍有逃逸之損失。且氧氣在空氣中僅佔體積五分之一，故所需空氣之量甚大，而此等有作用之氣體，不免爲無功用之氮氣所沖淡，設無較多量之氧化氮存在其間，則此製造之進行，必甚遲緩。故在一千八百六十年以前，在硫酸製造廠中，損失氧化氮氣之量，不可數計。直至一千八百二十七年，給呂薩克 (Gay Lussac) 氏發明吸收塔，以焦煤充貯其中，於塔頂噴下硫酸，以供吸收氧化氮之用，而收回之作用大著，遂使給呂薩克塔在化學發明史上，

永垂不朽。而同時對於化學工業之改進，幫助實多。回溯此塔之創建，則在一千八百四十二年，然其用猶未能普及也。直至格拉味塔 (Glover tower) 發明後，使硫酸濃厚之工作，不生困難，而兩塔之交互作用，相得愈張。蓋一則可以生成濃硫酸，以供吸收之用，一則可以吸收逃逸之氧化氮，而使之循環。使鉛室法之效率，日愈顯著。在一千八百三十八年以前，西西里所產之硫黃，即用於製造硫酸，為二氧化硫之用，而當時硫酸之市價，因少景壟斷之故，其售價乃自每噸五鎊漲至十四鎊，同時在英國之硫酸製造家，鑒於硫黃價值之昂貴，乃即起以硫化礦代之，而的巴特福 (Deptford) 之許耳 (Hill) 公司即為用硫化礦者之第一家，而湯姆生博士 (Dr. Thomson) (生於一七七三年，死於一八五二年) 即為設計應用之人云。

## 第七章 硫酸之製造(上)

製造硫酸之原料，在英國今日幾以硫化礦代替硫黃，然在出產硫黃豐富之處，如在北美合衆國之數州，則仍用硫黃而不用硫化礦。惟硫黃之燃燒時，欲免除未盡燃燒飛散之損失，殊爲不易。其設備之工作，亦甚繁雜。在許多硫黃燃燒爐中，其放入空氣之量，僅使足敷維持爐中熱度之用。一部分昇華之硫黃，再進入第二爐中，方得盡量供給之空氣，而起完全之燃燒。及至近代，有所謂回轉爐 (rotary furnace) 者，對於燃燒硫黃之法，更加改進。凡用硫化礦在燃燒之前，須先打碎，如鋪路石子之大小。此項工作，昔日純用人工，爲免除浪費許多粉末起見，曾有種種式樣之燃燒爐，用以燃燒硫化礦之粉末，其困難與損失，自可想見。故許多製造廠中，乃將此種硫化礦粉末捏之爲球，或壓爲餅，投入機械運轉之燃燒爐內，以圖工作之便利。此在特別裝置之場所，誠屬一舉兩得，惟在一般之燃燒爐中，空氣之抽風甚快，遂使此未經燃燒之細粉，隨出爐外，或遺落於爐柵之下，其損失硫黃之

量，誠屬可觀。一般燃燒硫化礦塊之爐，用磚建造，以三十座，列爲兩排，兩兩背立，以免熱力之消耗。在燃燒爐開爐之始，先以木材或焦煤爲燃料，使爐中燒至赤熱，徐徐加入礦塊，使硫黃燃燒。空氣之放入，亦有相當之限制。每班工人，送入原料之次數與多寡，亦有限定。經相當之時間，爐中之燃燒情形，方入正軌，而產生之二氧化硫，亦能合用。至於硫化礦塊每次入爐之量，其多少則視爐量之大小，與礦中所含硫黃成分之多少而定。普通硫化礦所含之硫黃，約自百分之三十至百分之五十，而百分之四十五者爲最常見。爲防止燃燒爐熱量散失起見，其爐外多覆以不傳熱之物質，於爐頂之圓穹處，常覆以砂。在製造硫酸者，視硫黃在硫化礦中之多寡，不僅原料之關係，且足以限制燃料使用之量。故爐子熱量散失之免除，能使至愈少愈好。爐子之底，平常安置切面作正方形之鐵棒，以爲爐柵。其裝卸時，則以有方孔之鉗，套於棒端，使之活動。爐柵之正規位置爲◇◇形，如變其位置爲□□形，則兩柵間之孔隙增大，約自一時半至二吋，且因轉動之故，遂使燒燃之礦塊破碎，脫落柵下，以致冷卻。凡燃燒不良之礦塊，膠粘柵間，易於發生困難。又燃燒時，空氣之放入，則在關閉爐門之小口，以限制其進出之量，倘空氣之量太少，則大塊之礦，僅有一部分之燃燒，而硫化鐵在礦中融熔而結合，遂



使逃出煙道者不爲二氧化硫而爲硫黃之蒸氣。此種結合之礦塊，務須打碎，有時且須取出爐外，實爲一種費時費工之不經濟工作也。倘空氣之量，放入太多，則爐子之溫度低降，無充足之熱力以維持以後裝入原料之燃燒。再進一層言之，此多量之空氣，實足以沖淡所生之氣體，妨害工作。現在打碎礦塊之工作，則以機械爲之，數年之前，即有一機械爐子之專利，以轉動之爐柵，代替用手工運轉之爐柵。惟此項新式爐，究有多少之成就，著者尙未能斷言。對於焙燒粉末之礦石，則完全適用機械運轉之爐，以代替手工運轉之爐。在手工運轉爐中，其構造則分爐中爲數層，次第重疊。礦粉由上層經相當時間之焙燒，以人工使之落至第二層，再至第三層，直至礦粉中之硫黃燃盡爲止。蓋在現代之使用機械者，則其爐爲一直立之大圓筒，中心分爲數層，礦粉由筒之頂上裝入筒中之第一層，先使之乾燥，以次轉至第二三層，方起燃燒。其燃燒之溫度，加以限制，不使熱力過猛，使礦粉凝結成塊，亦不使礦粉到末層時之溫度過於太低。爐中攪拌礦粉之機械，爲有齒之鐵臂，其回轉之方向，適足以使礦粉在隔層中由內及外，往復回還。此攪拌之鐵臂，或中貫冷水，或流通空氣，使其溫度不致太高。各層之攪拌鐵臂，悉裝在爐子中心直立之空圓鐵柱上，而其下具齒輪，與勞動之原動力相接。惟

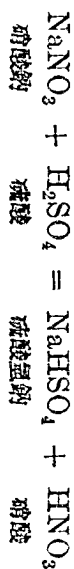
此種攪拌裝置，形式甚多，原理則一，無非使礦粉達到完全燃燒之目的而已。此外尚有數種礦石，如硫化銻等，其自身所含之硫黃不多，焙燒時，其所有熱力不足以維持爐中繼續燃燒之用，則須由外部供給熱力。其爐子則採用閉式之焙燒爐。在大多數事實上，若用品質平均之爐粉，入爐焙燒，其爐中各層之溫度，可用礦粉量之多寡與空氣進出量之多寡以調節之。有數種之硫化礦，當裝入熱爐時，有炸裂之弊，使工作多感麻煩，並有許多碎粉，因此隨爐中所生之氣，轉入別部，影響成品之純潔。且更有數種礦石，其炸裂力異常巨大，使燃燒爐子之工人因之發生危險。至於礦石何以炸裂之真正原因，迄今尚未明瞭。且每次起炸之情形，亦不一致。就普遍狀況論之，含有燧石之礦石，總有炸裂之虞。最優良之原料，惟含有百分之二十左右之矽石者，工作時極為滿意。若含有水分，或成分中本有結晶水者，因燃燒而水分化氣，亦為炸裂發生之原因。

使用礦石碎塊之重要原因，則在製造硫酸廠中，因硫化礦打碎後，所得之碎塊，幾至數千百噸，無法可用，倘廢棄之，則毫無價值。有時在硫化礦中，含有少許之銅，若以普通之煉冶方法處理之，於經濟上則極為不利。故專為處置此種碎塊起見，不能不另設方法。如硫化礦中含有硫化銅者，則先

將礦塊露於通空氣含水分之地方，使之變為可溶解之硫酸銅，若以鐵加入其中，則得金屬銅之沈澱。經此一番處理後，所得礦粉，即可裝入機械回轉爐中焙燒之，以供製造硫酸之用。若硫化礦中所含有銅之成分較上述之一種為高，但不足認為可治之銅礦時，則其中所含之硫黃，仍祇燃燒，以供製造硫酸之用，而經焙燒之礦，方用以提煉銅質，或其他金屬。在世界，許多國家所出產之硫酸，其原料概由燃燒銅礦所得之二氧化硫，故硫酸且視為治銅之副產物。在美洲用此法者固多，即在英國之冶銅工廠，亦多建立硫酸製造廠，以為利用此種廢棄之硫黃氣，因刻下之冶銅者，多半放棄此可用之氣體於不顧也。

## 第八章 硫酸之製造(下)

從硫化礦燃燒爐中所得之氣體，其中約有百分之九為二氧化硫，及同量之氧氣，經過硝石爐，爐中置有寬約二呎長約四呎之鐵釜，釜底有孔，裝有一管，通於爐外，以為排除釜內餘物之用。由釜中發生硝酸氣，以供維持製造或補充之用。此釜底之熱，則係利用燃燒爐中發生氣體之熱。平常製造廠中，每隔一小時，從釜上爐頂可開關之爐口中，送入一鎊之硝石，及相當量之硫酸，其多寡之量，則視硫酸之濃淡，與硝石之成分而異。由硫酸與硝石之作用，發生硝酸，但因爐子之溫度甚高，故硝酸之氣即可視作水與氧化氮氣之混合。其變化之式為：



所生成之硫酸氫鈉，即可由釜底之管排出，流入鑄鐵槽內，冷後凝結成塊，納入鹽餅製造盆中，以供

原料之用（見第四章）。惟當傾移硫酸銨鈉之熱溶液時，容易濺開，工作者必須特別留意，不使黏至皮膚之上，否則一經黏着，皮膚燒焦，不易醫治也。從爐中所發之氣體，經硝酸爐而入格拉味塔之底部，在此塔中，完成兩項工作：（一）使鉛室中已生成之稀薄硫酸，在此漸次濃厚；（二）在給呂薩克塔中遇硫酸所生之亞硝基硫酸（nitrosyl sulphuric acid），在此復經分解而生氧化氮氣，繼續如前之工作。若此往返循環之氧化氮始終有效，則硝酸爐所消耗之硝石量甚為稀少。須知設備硝酸爐之目的，即在預防氧化氮之缺少，不足以供製造之需，故必為之補充也。格拉味塔以堅實之鉛板為之，內砌抵抗酸類作用之磚，塔底以甚厚之鉛板為盤，濃厚之熱硫酸，即盛於其中，時須取出硫酸之樣品。而鉛室中之稀酸之容積，與從給呂薩克塔中收回之硝酸，再送至此塔之頂上，其工作是否順利，皆視此處所流之酸之濃度與溫度而定。如第三圖，A為硫化磺燃燒爐，B為硝酸爐，C為格拉味塔（燃燒爐中之氣體即由此塔而入），D、E、F、G為第一、第二、第三、第四鉛室，H為給呂薩克塔，K為煙筒，I為可供出售之酸（由C塔底流出者），J為吸收氧化氮氣用之濃硫酸，冷卻後用唧筒由C塔底送至J塔頂，S為收回氧化氮氣之濃硫酸，由H塔底打至C塔之頂，

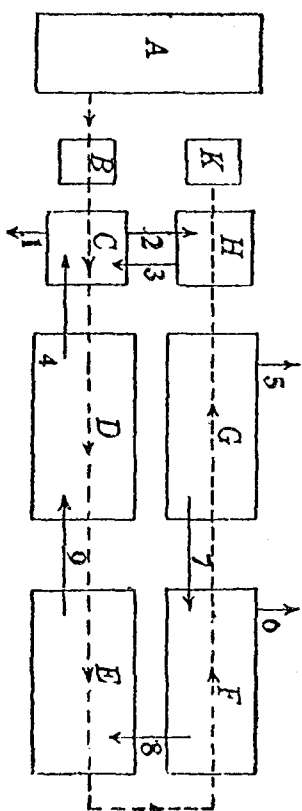


圖 三 燒 塔  
 燒氣中之氣體  
 液體

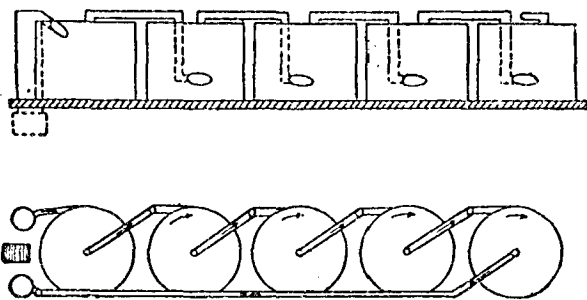
與 3、即表示此酸之循環，4 為鉛室酸，用唧筒打至 C 塔之頂，5 與 6 為除去砷等雜質之稀硫酸，7、8、為送入格拉味塔中使變濃厚之稀硫酸。

從格拉味塔底所流出之硫酸，即為普通之製品，其中約含硫酸百分之七十五，其品質不甚純潔，常含有礫石燃燒爐中所生氣體夾帶之物質。至於塔中所填充者，常為特種形式之磚塊。不規則

形狀之燧石 (Flint stones) 亦爲優良之填充料。當選擇此類相當之填充物，亦非容易，須與硫酸製造中所用之任何原料不起作用，不生變化者，方爲上選。且須經此濃厚而熱之硫酸作用，不至破碎或黏着者。其在塔中填充時，預留相當之間隙，使二氧化硫等氣容易通過其間。同時又須露出最大之面積，使其表面能帶一厚層之酸，遇熱氣蒸發，易於濃厚。在建造斯塔者之方面着想，此等填充物之重量，固愈輕愈佳，以便減輕鉛板之重量，然在事實上，因此塔高已三十呎，卽再從事省儉，所費已屬不少。又送至塔頂之酸，係由兩槽中裝置自動之唧筒，或離心式之唧筒。此種盛酸之槽，形式橢圓，故亦稱酸蛋 (acid eggs)。其中一槽，裝置鉛室中所來之稀酸，又一槽則盛給呂薩克塔底流出之酸。因稀酸之稀釋，與溫度之昇高，兩種效應，遂能將給呂薩克塔中流出含有硝酸化合物之氧化氮分離，使與燃燒爐來之二氧化硫氣混合，繼續進行，從事作用。有等工廠中，且將液體之硝酸，從格拉味塔之頂上噴下，其作用與從硝酸爐來者相同。有時僅在工作開始時，加入硝酸，隨即撤去。或在硝酸不足時，再臨場加入，以作補充。又礦石燃燒爐中所生之二氧化硫氣，其中大部分因在格拉味塔中生成硫酸，然其所得之酸之成分，極不一致。當此等氣體離格拉味塔頂而入第一鉛室時，經過十

分之混合，欲從此間取出樣品，甚為困難，同時欲報告分析之結果，以證全部工作之滿足，亦為不易。

普通鉛室之形式，為長方形，以鉛板建築之，其潤處較高度為大，然在近代，又以鉛室之高度增加為新式者。故室之尺度，本無一定，平常約為一百呎長，二十五呎闊，二十呎高，以四室連為一列，以鉛管連接之。室之底部為一大淺盆，鉛室下邊即藉支柱懸於其中。在工作開始前，先傾入稀酸或水，以封閉鉛室下邊與室底之間隙，免使氣體之逃散。對於鉛室四壁及室頂之支持法，在今日所用之物，形式甚多，其支持之物料，不外鐵與木材。計畫全部鉛室之建築，乃甚有趣之事，惟本章不能盡述耳。除長方形之鉛室外，尚有其他式樣，將全部工作在塔式室中行之，惟其詳細情形，不在本章之範圍；且俟次章論之。至於種種氣體之十分混合，固全恃鉛室之功用為增進其流動作用起見，且有計畫建築多角之鉛室者。其最著名



第 四 圖



者如第四圖，名爲切線式 (tangential system)。此外尙有其他式樣，其目的無非在增進利益。如溫度管理如何周密，原料使用如何經濟。卽如圓塔式之一種鉛室，其外部利用冷水圍繞噴射，使之冷卻，亦爲一例。在平常之長方式鉛室，在大風中之抵抗力不大，易遭折毀，有時且因溫度之突變，常使室之一部或全部折壞。故擇地建廠，首先顧及天時與地利。亦有常年風小之處，可建相當高度之鉛室者，室下尙可另建貯礦石室，或充其他之用。卽以硫酸流出而論，在此種高室之斜管中，流行至相當貯蓄槽，亦極感方便。在硫酸製造業之工作上，亦自有許多特別之點，經長久之熟練，則知在何種溫度時情形極佳，在每鉛室中氣體之成分如何，悉能由技術之進展上推求之，俾工作之全部狀況上，異常明瞭，而需要之硫酸品質，亦能確定。卽如製造人造肥料用之硫酸，其中雖含雜質，與磷酸鈣 (calcium phosphate) 之成分無甚關係，反不如用於電池及設備食品時所需要者，乃異常純潔者也。在製造磷酸鈣肥料所用稀硫酸，爲量甚大。然在製造硫酸者，卽不能限定所得之成品與所需要者一定相符。卽以酸之純潔而論，亦有種種之不同，須視所用之目的爲之擇別。在鉛室法之第一鉛室中所有硫酸之成分，約爲百分之六十至六十五之純硫酸，而以下各室中之酸之成分，卽逐

漸減低。若言溫度，則在第一鉛室中約爲攝氏溫度計六十度至一百度，而以後各室，則約爲三十五度。倘溫度再高，則鉛室之鉛，容易腐蝕。溫度不足，則硫酸生產之量又爲之減少。至於用於鉛室中維持溫度之水蒸氣，或噴水，大足用以調節一般溫度之變遷。且在硫酸之生成上，其化學變化中，亦視水蒸氣或水分爲重要原料之一。其在各鉛室中，所有混合氣體表示之顏色，亦爲製造家絕好之南針。在附近礦石燃燒爐之部分，其混合氣體則帶白色，厥後逐漸變深，由黃棕色而至紅棕色，以達於給呂薩克塔爲止。在構造上，則前後排列之兩給呂薩克塔與格拉味塔相彷彿，惟其所用之鉛板，不如用於格拉味塔者之厚，而通入之氣體，與噴下之酸之溫度，亦甚低微。其填充物可用焦煤，或其他抵抗酸類之塊，具有廣大之表面，使引入之氣體容易與流下之強硫酸相接觸。又給呂薩克塔之大者，其容量最少爲鉛室之百分之一，而最後一塔之容量，可當鉛室之百分之四。在建設給呂薩克塔之目的，無非在收回有價值之氮素化合物，使之再入鉛室，供變化之用，而無用之氮素，由此亦得排除，使之由煙筒放入空中，完全爲無色氣體，若現棕色，卽表示塔之吸收發生缺點，而有價值之氮化合物，業已逸出。用以吸收末一鉛室所排出之氣體之硫酸，甚爲濃厚，由格拉味塔來時已近冷卻。平常

在第一鉛室中所生硫酸之量，約爲全體產量之百分之七十至七十五，而第二鉛室所發者，則爲百分之十五至二十，其餘之少量，則在各部及格拉味塔中云。

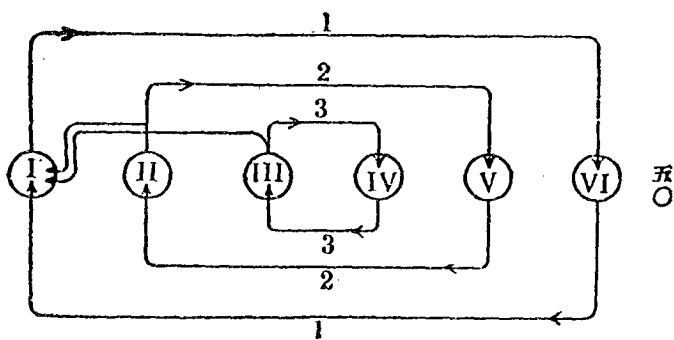
## 第九章 塔式製造硫酸法 (Tower Systems for Making Sulphuric Acid)

在事實上，格拉味塔中可產生少量之硫酸，遂至引起研究者與發明家之注意，而欲以塔代鉛室，遂有塔式製造法之發生。其各部之管理方法，因之亦大不同。既與鉛室法之錯雜不相似，而所作用之物質，又悉為氣體。約在二十餘年以前，種種化學作用之塔，與混合氣體之塔，已經介紹於硫酸製造家而增加其生產量。所有輔助鉛室用之塔，則建於鉛室之間，而最初之化學作用塔，則填有多孔之陶製片塊使各層片塊之孔不在同一線上，使引來之氣體，與硫酸能十分密接。此外在末一鉛室與給呂薩克塔之間，有所謂附加塔或稱鉛室調節器 (additional tower or chamber regulator) 者，對於工作管理之功效甚大。因增加此等輔助塔之容積，遂致引起僅用塔式，不用鉛室之傾向，且信賴製造時之作用，起於液體中者為佳。此種組織中，以阿普兒 (OpI) 及格里謝蒙公司 (Griesheim Company) 為最著名。在今日誠不能敘述此種塔式製造法之自身，較其他方法有

特別優異之點；但須承認事實上最近已有許多塔式工廠之成立，或正在進行建築之中，固可證其進展之迅速也。且因近年有許多專利權，爲此等發明塔式法者所得。故本章不能不與相等之篇幅，爲此等硫酸製造法一加說明。其第一重要之點，爲吾人所應加注意者，則在二氧化硫氣由機械燃燒爐中發生後，其中所含之塵埃，欲在氣體不使冷卻而能除棄，實爲困難。蓋吾人在工作時，一方面須保護氣體相當之熱量，留作格拉味塔中有效工作之用，一方面又須使氣體十分清潔，手續自感不易。在塔式之製造程序中，卽有一專利權，在使所用之氣體，不必須具甚高之溫度，建立六具或八具爲一套之塔，以供製造上循環與分配之用。其作用之準繩，主要者則在各塔中混合製造硫酸之原料，而輸送於相當之塔中，經過嚴密之化學管理法，同時又得有經驗之化學家爲之指導，則工作自能圓滿。在老式方法中，其變化不及新式者之敏捷，其工作情形，有較大之活動範圍，且不須有經驗之化學家刻刻注意也。

從礮石燃燒爐中所得之氣體，可俟冷卻後，引入一列之塔中，卽於此刻加入硝酸氣與之作用。其第一步作用之場所，約佔全塔地位百分之十五，使二氧化硫得經氧化。惟主要之點，則須充分之

硝酸與來氣相接觸，使其得起迅速之氧化，其第二步作用之場所，則在使所有之硝酸，於此相當之地位中，緩緩作用，使之完全。其在塔之各部之詳細工作狀況，誠難盡述，然其簡單概要，可如第五圖曲線所示，亦足以知硫酸循環之曲折。凡在前一塔中所得之氣體產物，又復引入次塔中，再經作用，實爲此法主要之理論。此外尙有其他之方法，使爐中所生之氣體，繼續在塔中進行，或同時進入數塔之中，此種新式之製造法，在歐美各國之專利局中，所在多有，本章不過舉其大綱。須知方法之改進，固屬重要，然基本之點，仍須在注意於原料之產地與品質，工作之純熟與經練，斯乃新舊方法所不能忽者也。



第五圖

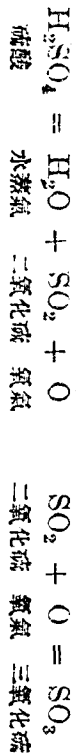
## 第十章 發煙硫酸 (Fuming Sulphuric Acid)

發煙硫酸之製造，約在一千七百九十年來，於博希米亞 (Bohemia) 地方即有之。及一千九百年間，接觸製造法 (catalytic process) 業已完成，老法遂無人過問。然此種酸類之消費量，迄一千九百十四年，英國尙少用之。直至炸藥工作與染料工業發達後，發煙硫酸之爲用，遂大進矣。在化學工業上，所謂發煙硫酸，乃指硫酸 ( $H_2SO_4$ ) 與三氧化硫  $SO_3$  之混合物而言。吾人須知水與三氧化硫所成之酸，不止一種，其一般之公式，可書爲  $mSO_3 \cdot nH_2O$ 。在此酸類中， $m$  與  $n$  之數值，有極簡單者，故可視爲較單純之化合物，如  $SO_3 \cdot H_2O$ ，名爲硫酸 (sulphuric acid)。如  $2SO_3 \cdot H_2O$  則名爲焦硫酸 (pyro sulphuric acid)。此外尙有  $SO_3 \cdot 2H_2O$  與  $SO_3 \cdot 3H_2O$  等，亦在已知之列。凡不發煙之硫酸，其分子式中係數  $m$  必較  $n$  爲小，若  $m$  較  $n$  爲大，則此酸必係發煙硫酸之一。昔年之老法製造，則專恃加熱於幾種硫酸化合物，如硫酸亞鐵或稱綠礬者，卽爲最通用之原料。當結晶之綠

礬  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  經焙燒而除去水分，其一部分化為不同之硫酸鐵  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 。其焙燒時，乃於泥製之瓶中行之，遂出三氧化硫與少許之硫酸，所餘於瓶中者為氧化鐵，可供製造紅色塗料之用，其重與發煙硫酸之本身相當。自一千九百年以來，用硫酸化合物之分解，以生三氧化硫，殆悉廢止。惟在德國，則因各種異常情形之硫化礦之進口，盛行於一千九百十四年與一千九百十八年間，遂使人注意應用其他之物質可用為幫助硫酸製造之問題，再為興起。且因硫化礦之稀少，故多從其他化學工業中所得之無用副產物，如硫酸鈣者，以為之代。當硫酸鈣被熱而起分解，發生三氧化硫，可製硫酸。其熱硫酸化合物之爐，與燒水泥之回轉爐相似，因之製造硫酸之工廠，似可與製造水泥之工廠聯合為一，近世亦多有如此建造者，惟在製造水泥者，不僅使硫酸化合物受熱之效應，且須加入其他原料，如泥土等，而在硫酸製造法，則係將三氧化硫氣經過相當之接觸物上，使之氧化而成為三氧化硫。若在水泥製造程序中，其原料殆全為固體也。此等專利之工作，有名為客敏林氏 (Cumming's) 者為最早，在一千八百八十六年，彼將石膏與泥土合製之磚，於爐中加熱，在一千九百十四年與一千九百十七年間，更有許多方法之出現。至於混合三氧化硫與氧氣，引之通過裝有



白金之熱管而使之化合成三氧化硫，用此法之第一人，名曰裴里格林非力布氏 (Peregrine Phillips) 乃卜里施託 (Bristol) 之製醋師也。一千八百三十一年，接觸法雖得專利，然其方法仍不能與鉛室法相比擬。彼時對於發煙硫酸之使用，其量甚微，故非力布氏雖為發明接觸法之第一人，而此法之實際採用以製發煙硫酸，乃在一千八百七十五年，有溫克耳 (Winkler) 及施塊亞 (Squire) 與麥哲耳 (Messel) 者，方注意及之。今以平常之濃硫酸滴於加熱之表面上，則生成二氧化硫與氧氣，其水蒸氣則設法除去，單遺此兩種混合之氣，使之通過裝有白金浮石之熱管中，則化合而為三氧化硫，其變化如下二式所示：



同時，所有溫克耳氏之製造法，與上述者亦大略相似。但其接觸物則不用白金浮石，而乃以白金石綿代之，此等白金接觸劑之製造，乃將浮石式石綿浸入氯化白金之溶液中而得之。彼時在門黑母 (Mannheim) 河渠石特 (Höchst) 等處之製造發煙硫酸者，其方法都大略相似也。至於從硫黃

燃燒以發生二氧化硫，與從吸收三氧化硫而成強硫酸，其比較上之進展，自以後者為甚。而用以代替白金之接觸物，時時有新發明，就中如氧化鐵、銻、銅等，皆早已使用者也。至今可用為接觸劑之物，名目尤多，專利不少，皆宜於混合之用，或接觸之用。而促進化學之作用。約在一千八百八十二年來，製造家利用普通硫化碳燃燒爐中所發生之氣體，以達實際應用之目的，因而研究如何可以清除此種氣體中之塵埃與不潔物，且知在接觸法中因此等不潔物之存在而大減其接觸之功用。欲除去所謂接觸之毒 (catalytic poisons) 者，乃大不易，且需要甚大之設備方可。其中如砷、磷、汞等，皆最普通而又最有害之物。其他不潔物如鐵、鉛、銅與鹵素族元素之氣體，就中如氫、氯、氟等，亦為有害於接觸法之物，擬須有設備以除去此等障害，不惟在外觀上使之清潔，且須在化學上視為清潔，方為合用。又工作時，設有酸霧存在，亦有害於接觸法，以其中易含不潔物也。普通使所用之氣體清潔法，可引入硫酸中洗濯數次，於塔式之洗濯器中行之。洗後冷卻，再經乾燥，用時再加熱即可。

接觸作用之器具，其中一種為直立之鐵管，中盛接觸劑。以極大之注意管理或調節其溫度，同時對於氣體之成分與其速度，亦極留心。此正規之溫度所以必須維持者，因引入之氣體，常分為二

部，其一部通入盛有接觸劑之管之外層，與底部相近，如此則可使接觸劑冷卻，而其自身受熱，其在頂上與他部之氣體相遇於管之外層，此兩部氣體相遇而混合後，同時向接觸管中由上而下之方向流動。在接觸管所發生之熱量，頗有可觀，故須調節冷熱兩部氣體之比例，使其作用有相當之限制，而維持相當之溫度無異，為適於此製造發生之要點。而最相宜之溫度，用以供極大之變化者，則全特通過器具中氣體之量，氣體之成分，與接觸劑之效率而定。在百分之二氧化硫中，誠可使其百分之九十六能起變化，然在接觸法中，雖有較高之變化者，平常仍不能及此數也。在使用兩具轉換器者，其在第一具中，約有百分之八十至九十能起變化，將所生之三氧化硫除開後，在第二具中，其作用可以完全。刻下許多改良之方式隨時俱有，而特別注意者，乃在利用作用熱之最有效率之方向一事。又熱之變化，用以冷卻通過吸收器之氣體。及通過器之一部之氣體所發出之熱，亦須盡量利用。前雖曾言石綿與浮石帶有白金後，即可用作接觸劑，以後如有機會，且須舉出他種物質亦可利用以供此種目的者。大凡與製造硫酸用之諸氣體不生作用，而其本身經高溫度不致破裂者，皆足用之。

接觸劑使用相當時間後，其作用遂漸減，故平常必須選擇較白金價值尤為低廉之物，方為合用。在他種方式之製造法中，如在門黑母者，則用燃燒之礦石或礦渣（主要者為氧化鐵）以爲接觸劑。此物之利益，則在價值低廉，而其本身又可供清潔燃燒爐中之氣體之不純物，如砷及其他不潔物等之用。據此事實，在許多化學工作中，此種礦渣，因其價值甚賤，且甚有用，即物質的被害問題，關係亦鮮。大凡因清潔爐中氣體而已帶砷等不純物者，又可以新礦渣更換之。在門黑母法中，則通入空氣於礦石爐，而使之乾燥，而礦石入爐之前，亦使之不含濕氣。此種由礦石爐中所得熱而乾燥之氣體，即可直接通入裝燃燒礦之作用室中，此作用室與爐子務必嚴密，不使濕氣侵入，如此工作時，二氧化硫之再起氧化之量，較之用白金爲接觸劑者，其量爲少。若將所生之三氧化硫取出後，其所剩之未起變化之氣體，從再加熱引入裝有白金接觸劑之作用室中，使二氧化硫之氧化完全爲止。平常此種作用室，殆純裝白金石棉於可以活動之架上而流行之。門黑母法，在近代所以漸致少用者，其故即由於所費較大。而在許多特別境遇，上將鉛室法與氧化鐵（即由礦渣得來）接觸法相聯合。反獲不少之利益。此外有所謂第三種接觸法，名爲施克羅斗格里羅（Schroder Grillo）

者，或有時單稱爲格里羅法，亦以同樣之注意，使氣體清潔，而熱量交換之利用，亦如在他法中。十分經濟。其使用之接觸劑爲白金，另以硫酸鎂助之。此種白金粉末之量，爲數極少，爲硫酸鎂所包庇，置於裝有多孔淺盆之作用室中，使引入之氣體，能與各盆十分密接，得起作用。在接觸製造法中，氣體之清潔，最爲重要，故關於此等方法之專利，爲數不少。其中之一，爲除去爐氣中微含之鹽酸氣者，則用亞硫酸鈉，而其他之專利法，用於滕特勒公司 (Tentelaw Co.) 者，則以鹼類溶液洗濯爐氣，以除其中之鹽酸與氟化矽。同上兩法中，在實際上，且有冷卻洗濯及加熱等爲之助，而凡用接觸法者，對於三氧化硫之吸收，其法殆皆相似。但欲用水或稀硫酸將三氧化硫完全吸收，即設備多具之吸收器，而三氧化硫之逃逸，仍爲事實上必然之事。倘用百分之九十八之硫酸以供吸收，則吸收作用或可較爲完全。且濃硫酸與鐵之作用極少，故吸收器之構造，則以熟鐵爲之，而鑄鐵之器，亦可供吸收之用。惟以鑄鐵器貯藏發煙硫酸，不甚妥當，雖硫酸不與之作用，而發煙之酸能侵入鐵器之小孔中，而致炸裂，或因氣體之發生而驟然爆發。孰爲製造硫酸之最佳方法，此刻無人敢言。惟許多辯論，則業經公布，而每一方法，亦自有提倡人與反抗之人，而許多著作家，因此謂鉛室法之壽終不久即可

宣告，實則不免言之過甚耳。近數年因接觸法之競爭，而鉛室法已有不少之改進，此後若工業界上僅僅使用強硫酸（百分之七十以上），則鉛室法固不免日趨黑暗，但須知此較老之法所以能延長壽命至今日者，正因其設備低廉，且亦能製造上述強度之硫酸也。若言塔式法與鉛室法，在建設及製造上，有同一容量，所需之經費各若干，刻下尙乏正確之比較數字，因未來之硫酸製造史，歲月正長，而已過之簡短經歷，不足以資參考也。

## 第十一章 硫酸之濃厚與除砒法及他附屬設計

吾人已知由格拉味塔底所流出之硫酸，即爲通常售出之商品。爲特種之應用上，此種硫酸，嫌太不純。且有時亦嫌此種酸之濃度不足，故製造家利用他處之廢熱，將硫酸盛入鉛製盆中，以除去稀酸中之水分。若硫酸之較濃者，亦可入鑄鐵盆濃厚之。此外如鐵與砂之合金所製之器，能抵抗熱硫酸之腐蝕作用，故此種合金器具，用者甚多。如階級式之濃厚法，即爲有名之一法。蓋以磚砌成階級式之爐面，其上安置有長嘴之盆，互相拼接，爐下通入熱氣，使盆受熱，將欲濃厚之硫酸，傾入最高之一盆，使之次第流下，逐漸蒸發，至最低一盆中，可得濃度百分之九十五之硫酸。若以純粹之熔融石英製成蒸發盆，則所得之酸，較用合金盆者，尤爲清潔。惟使用時，須特別注意。昔日製造特別純粹之硫酸，有採用玻璃或白金甌者，惜玻璃太脆，白金太貴，近世皆廢棄不用矣。

蒸發硫酸之熱，可利用燃燒之氣體，能與盆底十分接觸，以盡量除去酸中之水分。在爲用最廣

之克時斐式 (Kessler system) 中，則從燒焦煤之爐，以得煤氣，使之燃燒，通過此較長之熱面，而蒸去硫酸中之水分，與極少量之硫酸蒸氣。當此燃燒後之氣體，離開蒸發爐時，須先經一塔形之構造，與新來之稀酸相遇，再引至洗箱，以除去其中所含之少許酸跡。此外尚有所謂格拉得塔 (Gaird tower) 式者，亦利用熱氣，將欲濃厚之酸，打至高塔之頂而噴下，與塔底昇上之熱氣相遇，以泥構納時合金 (Regulus metal) (此金屬乃銻與鉛所成之合金) 所製之打風扇打風，以助氣體之前進。所得濃厚之酸，自塔底流出，而水蒸氣中所含有之少許之酸，可於洗滌塔中收回之。除此法外，尚有其他同一原理之設計，惟大同小異耳。

硫酸中含砷之量，縱然甚微，然影響於其品質者至大；故在製造者之用心，或將砷之不純物，完全與酸脫離，或使其含量，小至百萬分之幾。在粗製之酸，從鉛室法最末一室取出者，若欲除去其中之砷，第一須原料中少含此等不純物，而以硫化氫，通入酸中，十分密接，方能從酸中分出固體之硫化砷。平常通用之除砷器，其構造為一塔形，以鉛板為之，中含多數三角形之棒，使氣體與液體易於接近，而所生成之硫化砷，不使存留塔中。此外有所謂崔培克氏除砷器 (Trepex dearsenicator)，

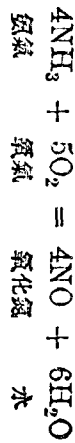


中裝迅速回轉之葉子，使不純粹之酸，得與硫化氫相接。此器之外部，則以圓筒包圍之。尚有一法，亦用以除砷，乃將硫化氫打入裝滿酸液之直立圓筒器內，而酸液之濃度，不許超過百分之六十，此在經練上，稍覺困難。且酸中若有少許之氮化物，則硫化氫洗滌，全砷之量，為之增大，所得之黃色硫化砷，可澱定於器底，倘液中尚有浮游者，可以過濾法清除之。若有地蠟油之存在，則硫化砷可變為浮渣而除去之。從強酸中除去砷，較為不易，須使用多量之硫化氫。無論有無地蠟油之存在，亦可行之。從除砷裝置所取得之硫化砷，處置稍嫌麻煩，以所得者並非純品，即經長時間之洗濯與乾燥，而夾雜仍不能免。在平常視此硫化砷物以為五硫化二砷 (arsenic pentasulphide)  $As_2S_5$ ，其實經多數分析後，此沈澱之硫化物中，為三硫化二砷 (arsenic trisulphide)  $As_2S_3$  與硫黃之混合，鮮有單獨之五硫化二砷者。此外尚有利用三氯化砷 (arsenic trichloride) 之氯化，以除去硫酸中一部分之砷者。將鹽酸加入含砷硫酸中，以空氣吹進酸液內，則三氯化砷  $AsCl_3$  隨之而出，以水處置之，則三氯化砷轉變為鹽酸，與三氧化二砷 (arsenic trioxide)  $As_2O_3$  之沈澱。以水洗滌，俟乾燥後，即可供白砷出售。砷元素之功用，加入銅中，可使硬性，以供構造汽罐火箱之用。在玻璃工廠

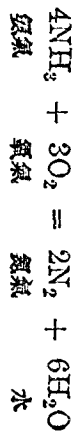
中，則用以爲除色藥。普通出售之硫酸，所以帶紅色者，其中含有硒元素。此元素之性質，與硫黃極相似，於銅之電解精製法中可得之。其導電作用，與光之強度爲比例而增進，商業上多以之製成特種之商品。硒雖爲稀少之元素，然其化合物之現今發見者亦不少，多與硫黃聯合而成硫化礦，在除砷法中，亦可將硒除去。凡含有硒之硫酸，在用爲飲食方面則不相宜，此與其他所謂不純物者不同，雖極少量，亦應注意。卽如硫化礦中若有百萬分之幾之硒存在，製爲成品後，其中雖有千萬分之幾之硒，亦當視爲不純物也。

在一千七百八十六年，卡汾狄士 (Cavendish) 由試驗得知當電氣火花通過裝有空氣之器中，能使氧氣與氮氣相聯合，及一世紀以後，此爲人淡忘之試驗，乃見諸實用。而今從空氣中固定氮氣以製造硝酸與硝酸化合物者，其馬力已在百萬匹以上。德國爲製造炸藥而用硝酸之量甚多，其來源則以空氣爲原料。在現今之實用目的上，在製造硫酸者，欲得氧化氮，其最方便之法，莫如使氮氣氧化。其氧化氮氣之設備，甚爲簡單，管理亦易，製成後卽可直接加入硫酸鉛室法之第一鉛室中。茲略述氮氣之氧化法。蓋將空氣與氮氣相混合，經相當之設備，與接觸作用，則起氧化而爲氧化氮，

如下式所示：



其接觸劑則用白金絲，或其他物質。惟氮氣須十分純粹，否則能使白金中毒而減少其接觸作用。上式所示，為最適當之工作情形，否則作用太速，反生成無用之氮素。如次式：



在各式機械燃燒爐中，不論如何，總感多少之困難者，其第一點厥在礦石燃燒時所有之細末不能除盡，常隨所生二氧化硫氣入製造之各部，而生影響於所生成之硫酸。有許多工作程序中，誠力求避免此種塵埃之夾入，而務求二氧化硫之純粹，然同時便須增高其溫度，此種高溫之熱氣，可用以濃厚硫酸，並能收回有價值之氧化氮氣。在除去塵埃之有效法中，則將焙燒得之氣體，經過相當物質之過濾，如用碎磚等，然用之不久，則磚上煙煤附生，又防礙其過濾之作用。在氣體通過速度

甚快之工作上，誠可減低其進行之速率，使其中較大之塵埃，有澱定之機會，故須引氣體先經一容積甚大之室，室中有時裝有曲折之隔板，更使塵埃容易留下。惟除塵室之容積愈大，則氣體所失之熱量愈多，故室之大小與間數，須有相當之限制，即塵埃與熱氣，或清潔之氣與冷卻之氣之最大行動，須求其平均也。此外尚有一種較為合理之除塵法，即將二氧化硫氣通過硫酸中洗濯一次，其中大部分之塵埃自被洗除，惟行此法時，須先求得此種洗後之污穢硫酸之銷路，方為合算。又有通電法，能從氣體中分開其浮游之固體與液體，乃柯翠兒 (Coulter) 氏所先用，故又名為柯翠兒法，在許多化學工業及冶金工業上多用之。在一千八百八十五年，洛吉 (Lodge) 即用放電法以布霧，曾行多次之試驗。一千九百零六年，柯翠兒又一再試驗，其已發明之方法，而使之成為可以實用之一法。迄今工業上，甚採用之。總之由氣體中除卻此種嫌厭之酸霧，在門黑母接觸法中尤視為一大問題，其中研究之結果，不知凡幾。而用放電以沈澱固體或液體分子之理論，蓋根據於高壓電極間浮游之小體，因放電而能起吸斥之作用，能被導體所吸住。現今所用之兩種器具，一為直立式，或稱鏈管式 (vertical or chain and tube type)；一為平臥式，或稱板鏈式 (horizontal or plate

and chain type)。其中之最大者，每分鐘能除淨三百萬立方呎氣體中之塵埃，每二十四小時，約除塵埃二百四十噸。此外尚有在格拉得塔中逃出之酸氣，亦甚爲可厭。若用放電法，平均每二十四小時可收回百分之五十之硫酸二十五噸，數目之大，實足以驚人矣。此外又有所謂柯翠兒澱塵器 (Cottrell precipitator) 者，用於數種工作上，極稱方便，能防止銅鉛、砷、鍋灰（從水泥爐之塵埃中）、硫酸與硝酸等之因逃逸而損失。

普通濃度在百分之七十或以上之硫酸，其對於鐵之腐蝕作用，不甚顯著，前已言之。有此僥倖，故化學工程家得採用鐵器以貯硫酸，若其濃度在百分之七十以下者，則不免與鐵起作用。而比較上對於鉛之作用甚小，故稀硫酸則以鉛器貯藏之。又如搬運給呂薩克塔之酸，至於格拉味塔之頂，則係利用離心力唧筒，打成壓縮之空氣。此種唧筒，則以鐵或特種之合金能抵抗酸之腐蝕者，方爲合用。如所稱酸蛋者，卽爲盛此種酸類之良器，因此器經久耐用也。蛋以相當厚度之鑄鐵爲之，置於硫酸貯槽之下，其形爲圓柱體，長約六呎，直徑約三呎，平臥地上，其出口入口，開於頂上，其入酸出酸之動作，全恃機械之管理，或則利用重力之理，與反壓活瓣之開動，或則利用壓縮空氣，使酸液因之

升高。若不須連續供給酸液者，且可用手搖活瓣以管理之。此種活瓣，爲硬鉛鑄成，中含較多之錒，乃硫酸製造上通用之合金也。尙有他式之酸蛋，茲不盡述。

## 第十二章 硫酸製造中所得之其他物質

硫化礦中，除鐵與硫黃外，其他少量之物質，為數甚多，下表所列，即為最常見者也。

鐵	Fe	40.30
硫	S	45.46
銅	Cu	1.42
鋅	Zn	3.40
鉛	Pb	1.25
錫	Sn	0.03
砷	As	1.00
銻	Sb	0.03
鈷	Co	} 0.06
鎳	Ni	
錳	Mn	0.06
銻	Bi	0.01
氧化鈣	CaO	0.17
氧化鋇	BaO	0.24
氧化鎂	MgO	0.29
氧化矽	SiO <sub>2</sub>	2.88
五氧化二磷	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.02
三氧化二鋁	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.22
二氧化碳	CO <sub>2</sub>	0.60
銀	Ag	重 8 格林
金	Au	16 格林
硒	Se	一百萬分之五十

為比較起見，以成分相似之礦製成之硫酸，從格拉味塔中取出時，分析其中固體物之成分，如

左表第一。

(第一)

元素名稱	普通式燃燒爐	機械式燃燒爐
硒 Se	0.130	0.185
鉛 Pb	0.085	0.106
銅 Cu	0.090	0.210
砷 As	8.475	7.125
銻 Sb	0.027	0.082
鉍 Bi	微量	微量
鐵 Fe	0.487	0.812
鋁 Al	0.275	0.266
鋅 Zn	0.125	0.140

(第二)

	普通式燃燒爐	機械式燃燒爐
總計	0.412	1.532
不溶於酸內者	0.040	0.255
氧化矽	0.023	0.218
鐵與氧化鋁	0.007	0.037

表第二。浮游於酸液中之固體物，統計如左



又可以溶解於酸中之浮游物，其成分大約如第三表所示。

(第 三)

元 素 名 稱	普通式燃燒爐	機械式燃燒爐
硒 Se	0.143	無
鉛 Pb	0.108	0.206
銅 Cu } 鉍 Bi }	微量	微量
砷 As	0.009	0.003
銻 Sb	0.053	0.026
鐵 Fe	0.031	0.700
鋁 Al	0.012	0.127
鋅 Zn	無	0.010

由經練上，得知在大規模製造廠中如忽視上

數表中所舉之不純物，以為其量甚小，而其實能使工作發生阻礙，並使所得之酸，不易清潔。凡礦石中之硫黃，除其中之大部分在爐中燃燒外，含於爐渣中者，亦有百分之一至百分之二。故硫黃全量之數字，稍為較大，而爐中之溫度，因有相當之限制，故礦中原含之硫酸鈣與硫酸鋇，不能分解，仍存於爐渣之中。他如砷銻與硒等，甚易氣化，故仍存在於生成之硫酸中。此外礦石中所有之夾雜物，變為塵埃，隨爐中所生之氣而前進。故從格拉味塔中所得之酸，

幾含有原礦石中之各物質，而一部分之砷，不氣化者，則化為砷酸鈣，或其他較為複雜之化合物，存

於爐渣中。其他金屬亦可由爐渣中冶出之，如銅、銀、金、鉛、與鋅等，與食鹽同焙燒之，則可變為能溶之物質，即所謂氯化礦者，以弱酸洗之，（從洗濯爐氣所得之硫酸與鹽酸之混合物）則得可溶之部分，與不溶者分離，若加以碘化鋅，則金與銀之大部分即為沈澱而提出，另以鋅粒投入碘化銀中，則使鋅變為碘化鋅，而得金屬之銀。此種所得之沈澱銀中，含有礦石中大部分之金，且鉛與鋅亦在此法中起沈澱。若銅之收回，則在以後之液槽中，投入鐵塊，能使溶液中全部之銅變為沈澱，而相當量之鐵代入溶液中。分開鉛之一法，則在利用氯化鉛在氯化鈣熱溶液中之溶解度，從此溶液中，可取得海綿狀之鉛。當溶液中之銅已取出後，通入硫化氫，或加入其他能溶之硫化物，則鋅由溶液中可以分出。

將曾經燃燒後之礦石，加以洗濯，壓為塊狀，入爐中強熱之，使之堅硬，可供鼓風爐冶鐵之用。在冶鐵工業中使用之鐵原料，必須其中所含之不純物，成分極少，方為合用，否則所得之成品，即非上選。

## 第十三章 硫酸之功用

前數章中，曾言及硫酸製造工業之大綱，及其有關係之數種化合物；若言硫酸之功用，非常廣闊，斷非此章所能列舉。在一千九百十四年以前，每年消費硫酸之量，若算為百分之一百之成分，其量共為一百零四萬噸，其中有發煙硫酸，亦將其成分算為百分之一百之硫酸者，凡二萬二千噸。在一千九百十四年至一千九百十八年間，因硫酸供給軍用之量太多，過磷酸化物之出產減少。在人造肥料製造工業中，所用硫酸以製過磷酸化合物者，每年約數千噸。就刻下言之，每年硫酸消費之總量，約有三分之二用於製造過磷酸化物及硫酸銨等之人造肥料。在優良種植條件下，泥土中可含千分之三之磷酸，惟平常泥土所含者，不及此數。各種植物吸取磷酸之量不同，然每年必須加以補充，否則在最短期間，土壤即變為澆薄，不適種植之用。此近代無論何處之農業家，已熟知之。凡泥土或岩石中所見之磷酸鈣  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ，雖碾為細末，亦不能溶於水中，僅能使植物緩緩吸收；若非

急於候用，或土壤本為酸性者，則此不溶之磷酸鈣，亦可置之不顧，彼其徐徐作用。惟事實上為方便計，總宜將不溶之磷酸鈣，化為可溶之物，方為適宜。平常以硫酸處理磷酸鈣，使之變為磷酸四氫鈣  $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ ，此物能溶於水，使植物之根，易於吸收，乃人造肥料中之主要成分。世界各處所產之磷酸鹽，為量甚大，如佛羅尼達 (Florida)、吞理施 (Tennessee)、加羅尼納 (Carolina)、阿耳基尼亞 (Algeria)、法國、比利時等所產者，成分各不相同。其中所含碳酸鈣與氟化物之量，尤為不同。當取磷酸化物之岩石礦為細末，經分析後，加入相當濃度之硫酸，置於裝有攪拌器之混合器內，十分混合，所得發熱之糊狀物，傾入大槽中，以俟其化學變化之完全，經若干時後，自槽中取出（用手或用器械均可），擊為碎塊，即可出售，惟在製造上須十分留意，所得成品，不可含有濕氣，亦不可含有游離之硫酸，俾用時不至為害土壤，而儲藏時亦不致毀壞麻袋。此在主持化學變化者，事前加以注意，則成品不僅優良，且亦合乎經濟。

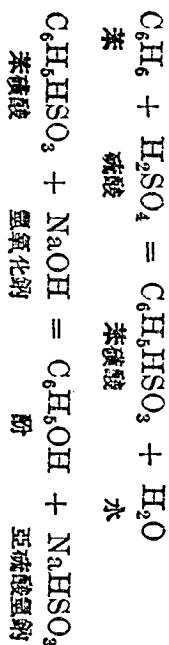
硫酸之第二用途，則在製造硫酸銨 (ammonium sulphate)，蓋一著名之人造肥料也。其製造時所用硫酸之量，與製造磷酸肥料大約相等，其正確數字，雖不能定，然鑒於此種人造肥料工廠

之增加，當然可視為硫酸之一大銷路。氮氣之來源，則恃煤氣公司所產之氨水，其品質不能一致，變化甚多。當製造硫酸銨時，即將氮氣引入裝有相當濃度硫酸之飽和器內，即得結晶之硫酸銨，從母液中分出後，以離心力機乾燥之。惟存在此結晶品上之遊離硫酸，愈少愈好，能使全無則尤佳。凡粗製之硫酸銨，大都為灰色，此乃從硫酸中之不純物而來。若成品為黃色者，即可知所用之硫酸必含有神化物也。

硫酸之第三大用途，即為製造硫酸鈉，前已言之。現今雖有其他方法，用以製造苛性梳打及氯氣，以代替鹽餅及鹽酸之產生，然硫酸鈉（即鹽餅）仍為製造硫化鈉與玻璃工廠需要之原料。同時鹽酸在化學工業上，亦為重要之物質。此外在鋼鐵工業上，亦需要相當量之硫酸。蓋在製造白鐵或馬口鐵之前，須以稀硫酸洗淨鋼鐵片也。又如工業上之醃漬法，雖使用鹽酸，然鹽酸之製造，則假手於硫酸，且醃漬之媒劑，即用交換法，而硫酸消耗之量仍不變也。在製造鋼鐵絲者，於拉絲之前，須先將鋼鐵棒上鐵銹、塵埃、油膜、或機器上所帶來之污垢除去。此薄層之銹，祇須將棒或絲浸入洗淨槽中，取出以水沖淨即可，蓋鐵銹遇鹽酸而消化也。至於印染工業，漂白工業，亦需用硫酸，其量亦甚

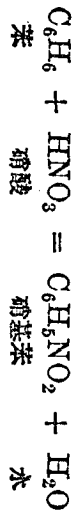
大，茲不述焉。

於煤焦油中，分出種種之物質，加以硫酸，可得許多化合物為製造染料之原料，此在製造染料，或其中間生成物時，所認為最普通之方法，即所謂磺酸化 (sulphonation) 是也。如從苯 (Benzol) 中製造酚 (phenol)，即其一例。蓋酚之取得，多直接由煤焦油中分出之，此處不必詳述。惟由苯製造之一法，亦甚為重要，其化學變化之式，可示如下：



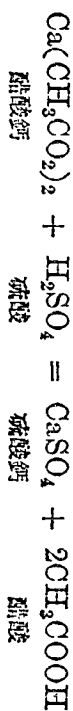
在製造時，尚嫌一般之硫酸濃度不足，故多採用發煙硫酸以代之，上式，即示磺酸化作用之一例。而化學變化時所生之水，途能使酸之濃度減低，蓋稀硫酸無磺酸化之作用，而發煙硫酸中，則含有三氧化硫，與所生之水相遇，則復生硫酸如  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$ 。凡硫酸之濃者，與水之親和力甚大，因有此性質，故其他之有機化學工業上多用之。此外尚有硝酸化 (nitration) 法者，為製造重

要染料與炸藥之起點，例如下式所示：



其中所生之水，亦由苯之被硝酸化而來。若採用甚濃之硝酸，則化學變化易於完全，然在普通製造時，斷非一次硝酸化可以了結，有多至二次或三次者，故每次所生之水，均須除去，因此於硝酸中混合硫酸，以吸收之。惟上例所示，僅其一端。學者須知磺酸化硝酸化之應用於染料、炸藥、照相等化學者，不知凡幾百種，與上述者殆相似，其範圍之廣，不盡詳也。又如糖精 (saccharine) 之製造，亦為磺酸化作用應用之一種，而前數章中曾言之氯磺酸  $\text{SO}_2(\text{OH})(\text{Cl})$ ，亦由硫酸誘導而得，能與甲苯  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  作用，為產生糖精之第一步。所謂糖精，與一般所謂之糖無關，因其味甜如糖，故有糖精之名，與澱粉經酸類之作用，生成甜味之糖質，用於釀造或餅乾業者，大不相同。毛織商亦需要多量之硫酸，蓋從洗濯毛類之廢水中，可以收回油脂。此外如油類之精製，亦需用數千噸之硫酸，因粗油中之數種成分，易與硫酸生作用也。在化學試驗上，從某酸之鹽類製取某酸時，常加硫酸於某鹽中。

而熱之即得，其原因則由於硫酸之價甚廉，且沸騰點較高，與分出之酸不致相混。試舉數例，便足以見硫酸對於鹽類之作用。其化學變化之式，如：



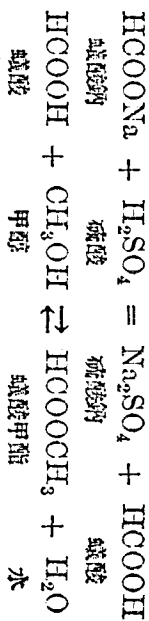
醋酸鈣

硫酸

硫酸鈣

醋酸

同理，蟻酸、草酸、水楊酸、檸檬酸及其他許多之鹽類，與硫酸相遇，作用悉同。硫酸之另一用途，在有機化學工業中，可以製取酯（esters），所得之酯，其香味有與真正之菓子露相等者。下兩式所示，即最普通之例：



碳酸鈉

硫酸

硫酸鈉

碳酸

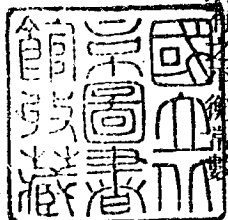
碳酸

甲醇

碳酸甲酯

水

上述變化，本同時發生，為清晰計，分寫為二，而第二式中所生之水，能便所得之酯（即蟻酸甲酯或稱甲酸甲酯）起加水分解作用，而起可逆反應之變化，故在製造者，須注意上式所生之水，方能獲多量之酯也。





中華民國二十四年六月初版  
中華民國三十六年二月三版

(G1144)

工學叢書  
疏及其重要化合物一冊

定價國幣壹元伍角

印刷地點外另加運費

編纂者 許雪樵

發行人 朱經農  
上海河南中路

印刷所 商務印書館  
商務印書館

發行所 各地商務印書館

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

(本冊校對者林仁之)

# 64

086614

086614



300