

新 中 學 文 庫

酸

高 鈺 著

商 務 印 書 館 發 行

中華民國二十三年二月初版
中華民國三十六年二月五版

(61008)

工學叢書

酸

一

冊

定價國幣貳元

印刷地點外另加運費

著者

高

銑

發行人

朱

上海河南中路
經農

印刷所

商務印書館
印刷廠

發行所

各地商務印書館

版 翻
權 印
所 必
有 究

目錄

第一章

概論

第一節

酸之定義

第二節

酸之通性

第三節

硫酸硝酸鹽酸三者相互之關係

第二章

硫酸

第一節

硫酸之歷史

第二節

硫酸在工業上之地位

第三節

硫酸之性質

第四節

硫酸之構造

第五節

硫酸之製造

第三章

硝酸

第一節

硝酸之歷史

七四

第二節

硝酸在工業上之地位

七五

第三節

硝酸之性質

七六

第四節

硝酸之製造

八一

第四章

鹽酸

第一節

鹽酸之歷史

一〇六

第二節

鹽酸之性質

一〇六

第三節

鹽酸之製造

一〇九

第五章

結論

一一一

酸

第一章 概論

第一節 酸之定義

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

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

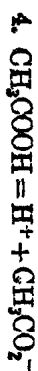
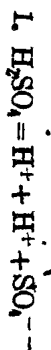
也。茲篇既以酸名，當均詳及。然區區小冊中，果求羅列不遺者，只其名稱已足充塞無餘紙，遑論其敘及性質用途與夫其存在，或製造方法耶。故茲編自工業上着眼。凡應用之途不廣者，皆可視非重要，擯而不述。似乎篇幅可小。最初計畫，硼酸、氟氫酸、氫氫酸及其他有機酸如醋酸、檸檬酸、酒石酸等，雖非重要如硫、硝、鹽三酸，實不可缺，頗欲分爲有機、無機兩篇敘及之，終以篇幅之限，皆不能不割愛擯除。於是茲篇雖以「酸」名，所述者乃僅及於硫、硝、鹽。其他皆不遑敘述矣，誠以包含廣，則內容必略。與其粗略，不如狹小。而有機酸及其他各酸，當於「工業藥品」中另闢餘地，以補此篇之不足。

第二節 酸之通性

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



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



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

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

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

茲舉一例如左：

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

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

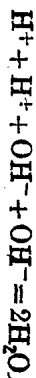
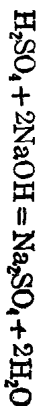


$$12.6\% \quad 87.4\%$$

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

酸之有強弱，由於電離度之有大小；而電離度之大小，在理論上，可視為傳導度之大小。是故如能測定傳導度，即能決定酸之強弱。倘欲求鹽酸、硫酸、氯醋酸、醋酸四者之強度，可用輝特尼裝置 (W. R. Whitney's apparatus) 測定之。將各酸均製為五十分之一之克當量，溶為一升之溶液而貯之於長管中。管之兩端各置電極，而於電道中各置一電燈。若通以電流，當管中兩極距離相等時，即見鹽酸管電道中之電燈最先發光，次則為硫酸，而醋酸最後，或不能發光。如移動上下兩極，使各電燈具同樣之光強，則各管中之距離為 100:85:15:1。此式實示傳導之比，亦即示各該酸之電離度之強弱也。由此，可知在此四酸中，鹽酸為最強之酸，硫酸次之，醋酸最弱。

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



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

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

第三節 硫酸、硝酸、鹽酸三者相互之關係

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

第二章 硫酸

第一節 硫酸之歷史

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

其所著 *Revelation of the Hidden Manipulations* 中曾述以灼熱硫酸鐵與砂之製法；而於其所著 *Triumphal Car of Antimony* 中又述及硝石與硫共燃之方法。然氏未能確知所得之同爲一物，而誤爲二。至一六六六年，法人勒飛伏爾 (Nicolas le Févre) 及勒梅理 (Nicolas Lémery) 二氏得一大進步，即加入硝石少許以製造之。一七四〇年左右，英人窩德 (Ward) 氏始以大規模立廠於英倫附近。用大玻璃器具，有六十六加侖之容積。器中盛水少許。上具橫頸而通入陶器中。而以硝石一分，硫黃八分置於其中之熱鐵片上。燃以成氣。通入玻璃器中使凝成硫酸。俟其燃盡，再通入空氣。再燃之使其達一定濃度。氏稱此酸曰 *oil of vitrol made by the bell*，以別於當時由硫酸鐵所製得者。因其生成量大，故其價格舊法爲每盎斯二仙令六便士者，至此而降爲每磅二仙令矣。至一七四六年，洛巴克博士 (Dr. Roebuck of Birmingham) 立鉛室法，而更進一步。氏所立者，爲六呎方形之鉛室。其後，是法廣行於各地。室之容積亦漸增加。一七七二年，更有新式者現。具圓形之鉛室，凡七十一室，徑六呎，高亦如之。

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

利 (De la Folie) 氏通入蒸汽於燃硫室中，而更爲鉛室法之一大進步。一七九三年，克雷蒙 (Clément) 及第查姆斯 (Desormes) 二氏更發見空氣連續輸入，則更省硝石之量。且更證明二氧化硫之氧化，實取給於空氣，硝石之功，不過在空氣與二氧化硫間，作一居間者耳。斯說也，實建立硫酸製造理論之基礎者也。然當時之取此連續輸入空氣法者，無人蓋以種種困難，不克實行故也。至一八〇七年，始克實行，而蒸汽之輸入實始於一八一三年或一八一四年。硫酸製造至一八二〇年始現於德國。

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

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

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

工業製造之境。其後克尼希 (Dr. Rudolf Knietsch) 氏於拔地沙工廠 (Badisch-Anilin und Soda Fabrik Ludwigshafen) 完成鉑接觸法之研究，而製出三氧化硫，及發煙硫酸，以供染料製造之應用；而 Verein Chemische Fabriken (Mannheim) 工廠更以氧化鐵為接觸劑，而實地製造。自接觸法成，一時期望極殷，以為鉛室法當自此絕跡，而孰知竟不然。二者，在今日尤有並驅之勢。蓋接觸法中，困難甚多，而進步不能如意。反是蒸濃方法，日益改良。故除特別之用，途必求其極純，必求其極濃者以外，大都以鉛室酸之用途為廣。而鉛室法受接觸法之激勵，近時亦為長足之進步。法國之彭克 (Benker) 式，曼爾 (Meyer) 氏之切線式，涅登甫爾 (Niendorf) 氏之高壓式，柏脫孫 (Peterson) 氏之調整式，米爾斯-帕卡德 (Mills-Parkard) 之水冷式等，相繼而起。舊時鉛室中每立方呎中，僅能製造 50° Bé 酸三至四公斤者，現時已增至十二至十四公斤；而水冷式者，竟能得十八至二十二公斤，進步之大，誠可驚也。歐洲大戰興後，火藥之需要狂增。於是各國皆競製硫酸，以製造火藥。於是接觸法更大其規模，增其效率；鉛室法中，則廢硝石而氧化碲精 NH_3 ，以為用，或則取石膏為原料，或則收貯其逸散酸霧，以增其效率。凡此種種進步，皆由大戰而得者也。

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

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

第二期 自第十五世紀至第十八世紀。其製法自玻璃製法至鉛室法之確立。

第三期 自十八世紀至十九世紀。其製造法，有蓋呂薩克塔與格羅佛塔之發明，使「二氧化氮」循環於硫酸製造中。

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

硫酸在吾國製造之始，在前清末季。其目的蓋以供火藥之製造，故皆爲各地兵工廠之附設，而爲官營事業。其爲商營，以工商業爲目的者，上海有一外商經營之江蘇藥水廠。至民國二十年，始有國人自營之開成公司之設立。官營事業不求謀利，故皆以硫黃爲原料，且大部分皆仰給於外來。在