

新中國文學庫
硫及其重要化合物

許雪樵編

商務印書館發行

工學小叢書

硫及其重要化合物

許雪樵編

商務印書館發行

中華民國二十四年六月初版
中華民國三十六年二月三版

(51147)

工學叢書

硫及其重要化合物 一册

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

廠

發行所

各地商務印書館

版翻
權印
所必
叢究

(本書校對者林仁之)

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	鈣鉍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

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爲三十三萬噸，一千九百十九年之產量爲十八萬噸。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爲最多，而各州之中，尤推露西那 (Louisiana) 及塔克斯 (Texas) 爲最著。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。卽以運礦而論，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，且爲保護勞工生命者所不許。故今日研究硫黃者，於西西里未多注意及之。此外產硫黃之地，如冰蘭 (Ireland)、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，使硫化氫還原硫酸化合物而得硫黃，其量不大，不足視爲商品。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，以除去氣中有害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爲硫化鐵，覆於氧化鐵之表面上，經空氣之作用，而可使其硫黃遊離也。故一再往復，直使用氧化鐵至無用爲止。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，與燃燒黃鐵礦所得者相同。近代許多之硫黃，卽由鹼屑（*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，堆爲一處，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爲百分之六十，餘則化爲硫黃蒸氣而逃散，大有害於附近之農作物。故此法大都廢棄，用之者少，而代以較爲改良之一種燃燒爐，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 (Sundilippo) 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，則液體之顏色黑暗且變濃厚，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)、及其他稀有之元素碲

(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，而爲他處所不及。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(French)氏者出，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一百八十五度之熱水，打入最外之兩套管中，(管之直徑爲六吋與八吋)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，

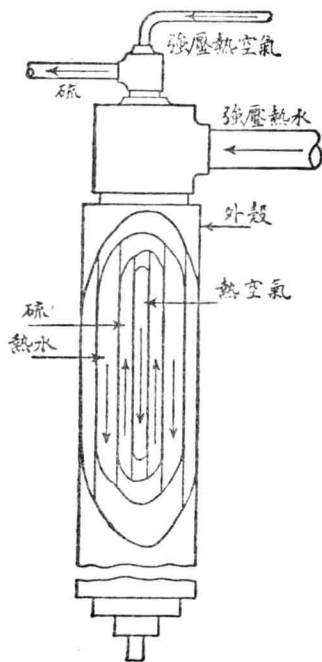


圖 一 第

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。



硫酸

碳素

二氧化碳

二氧化硫

水

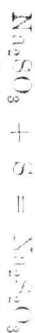
如用稀硫酸，則發生一氧化碳 (carbon monoxide)，有時且發生含有硫黃之氫氣。若從硫化礬中製取二氧化硫，則需要設備精緻繁複之工廠，方克有濟。以後講述硫化礬燃燒爐時，再說及之。惟從此種裝置所發生之氣體中，含有二氧化硫之量，不過百分之六至百分之九而已。當此種氣體，被水吸收後，稀亞硫酸 (sulphurous acid) 之溶液加熱，則水蒸氣與二氧化硫氣相混合，引入特別製造之塔中，從塔頂上噴下相當量之水以調節塔中之溫度，如此則水蒸氣可以凝結，而含有少量水蒸氣之氣體乃得引入工作中之另一部分，另在較小之塔中，用硫酸以吸收二氧化硫中之水分，而使之乾燥後，乃壓縮之，所得之液化二氧化硫，盛入鐵筒中，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，均爲硫酸鎂（magnesium sulphate）。其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，甚爲相宜。又如船上之迅速消毒，或驅逐鼠類，撲殺蛙蟲時，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，雖名之爲亞硫酸，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 Na_2SO_3 稍有鹼性，而其酸性鹽亞硫酸氫鈉 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) Na_2SO_4 中除去氧氣，則得硫化鈉 (sodium sulphide) Na_2S 。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。



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，則聞有不快之惡臭發生。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：



二硫化鐵 鐵 一硫化鐵

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：