

盐及其化学

(日) 岩瀬 荣一 著

轻工业出版社

盐 及 其 化 学

(日)岩瀬荣一 著

郭欲立 译

余本年 章 文 校

轻工业出版社

1960年·北京

內 容 介 紹

食盐，不仅是人生所必不可缺的食品，也是化学工业的一种基本原料，可以制出很多种类产品来。本书是一本以通俗讲话形式系统地介绍有关食盐的科学技术知识的书，主要内容是：首先介绍了食盐和盐类的定义，食盐的理化性质，制盐原料的海水，以及盐的成分中的钠；然后，对以盐为原料的两种重要产品并成为近代化学工业基础的碳酸钠和盐酸进行了详细的论述，同时还说明了食盐电解的某些重要问题；最后，为了阐明食盐的另一成分氯的利用方法，较详细地介绍了各种无机氯化物和有机氯化物的性质、制法和用途等。

本书适于从事制盐工业及盐化工生产的人员参考。

盐 及 其 化 学

(日) 岩瀬荣一 著

郭欲立 译

余本年 章 文 校

*

轻工业出版社出版

(北京市广安门内白广路)

北京市书刊出版业营业许可出字第(000号)

轻工业出版社印刷厂印刷

新华书店科技发行所发行

各地新华书店经销

*

850×1168毫米1/32×5¹⁰/₃₂ 印张·139.000字

1960年10月第1版

1960年10月北京第1次印刷

印数：1—4,830 定价：(10)0.95元

统一书号：15042·1090

目 录

第一章 盐类和食盐	6
第二章 海 水	8
海水的盐度	8
怎样测定盐度	11
海水中盐类的起源	13
怎样简单地测定卤水的浓度	16
蒸发海水所析出的物质	18
海水中的微量成分	26
浓缩海水有哪些方法	28
海水中的杂质对制盐的影响	37
怎样滩晒制盐	39
日本的制盐方法	42
第三章 食盐	45
食盐结晶的大小和外形	45
食盐的透明结晶是怎样形成的	46
食盐的组成	48
矿盐的劳厄(Laue)斑点	50
矿盐结晶是怎样构成的	56
盐的颜色	63
食盐的用途	67
盐和人生的关系	69
所谓咸味	70
什么是生理食盐水	72
什么是放射性食盐	74
盐可用以保藏食品	77
什么是冷冻剂	77
第四章 钠	81

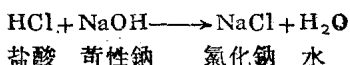
怎样制取金属钠	81
钠的性质	84
金属钠的用途	86
钠所放出的黄色的光	88
焰色反应和本生灯	89
D线是怎样发生的	92
钠灯	94
钠蒸汽和氯气的反应所放出的冷光	95
第五章 碳酸钠(纯碱)和盐酸	96
什么是碳酸钠(纯碱)	97
怎样制取碳酸钠(纯碱)	97
氯化氢和盐酸的性质	99
怎样制取氯化氢和盐酸	102
第六章 食盐水的电解	103
电解食盐水	105
苛性钠(烧碱)的性质与用途	108
用电解法制取苛性钠	109
钠汞齐及其用途	112
怎样制取氯	115
氯的性质	118
氯的用途	121
次氯酸	122
漂白粉	127
氯酸盐和氯酸	131
过氯酸盐和过氯酸	133
第七章 无机氯化物	135
无机氯化物的性质及其制法概述	135
重要的金属氯化物	138
氯化铝	138
氯化镓	140
氯化锌	141

氯化銅	141
氯化錫	142
氯化鈣	143
氯化鈦	143
氯化汞	143
重要的非金属氯化物	144
磷的氯化物	145
硫的氯化物	146
砷的氯化物	148
硅的氯化物	148
碳的氯化物	148
第八章 有机氯化物	149
含氯有机化合物的制法概述	149
重要的有机氯化物	152
甲烷氯化后的生成物	153
醋酸氯化后的生成物	155
乙烷的氯置换体	156
苯氯化后的生成物	164
与苯酚有关的氯化物	170
甲苯氯化后的生成物	172
萘及其它的氯化	174

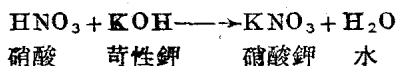
第一章 鹽类和食鹽

盐，在化学上有两种意义。

盐或者盐类，一般是指由于酸和碱的反应而与水同时生成的物质。例如：盐酸与苛性鈉（或称氫氧化鈉）反应生成氯化鈉和水；



硝酸与苛性鉀（或称氫氧化鉀）反应生成硝酸鉀和水；等等。



其中的氯化鈉和硝酸鉀，在化学上称之为盐。但是，氯化鈉在人类生活上是一种重要物质，且有調味作用，所以特称之为食盐，以表示与其他盐类不同。

在日常生活上所說的盐，系指食盐而言。因氯化鈉就是我们每天食用的带有咸味的食盐，与人类的关系最为密切，所以英語称之为“common salt”（普通盐）。

对于盐类可下这样的定义：凡酸类化合物中的氢原子为金属元素所置換；或碱类化合物中的氫氧根（如 $-\text{OH}$ ）为酸根（如 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{NO}_3$ 等）所置換，其生成物即謂之盐类。

盐类因其組成不同，可分为以下几种：

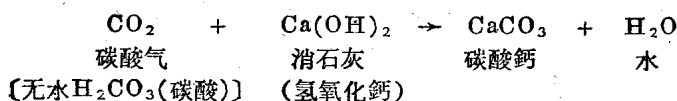
酸类化合物中的氢原子或碱类化合物中的氫氧根，全为金属元素或酸根所置換，而使盐类分子仅含金属元素与酸根者，称之为正盐。正盐是酸类与碱类的化合当量相等，即以等当量互相化合的，例如 NaCl （食盐）、 Na_2SO_4 （硫酸鈉）等等。

食盐就是 HCl (盐酸) 与 $\text{Na}(\text{OH})$ (苛性钠) 各以一当量化合, 如 H_2SO_4 (硫酸) 一分子不是与 $\text{Na}(\text{OH})$ 二分子化合, 即不能生成正盐。

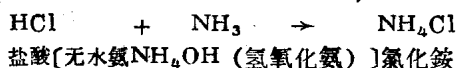
在酸类化合物中, 一部分氢原子为金属元素所置换者, 称为酸式盐。酸式盐是由碱与过量的酸化合而成的。例如 NaHSO_4 (酸式硫酸钠, 或称硫酸氢钠)、 NaHCO_3 (酸式碳酸钠, 或称碳酸氢钠) 等即为酸式盐。

另外, 在盐类分子中仍含有一部分氢氧根者, 称为碱式盐。碱式盐是由酸和过量的碱类化合而成的。例如 $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ (碱式氯化镁) 等, 即为碱式盐。

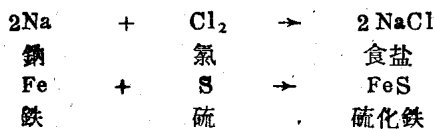
盐是酸性氧化物与碱反应的生成物, 如:



或是酸与碱性氧化物反应的生成物, 如:



或因金属元素与非金属元素直接结合而生成的, 如:



盐又分为单盐、复盐、错盐三种。

由单一的酸和单一的碱化合而成的盐为单盐。

从溶解二种以上的单盐的溶液中, 可生成具有一定组成和一定结晶形的络合物, 一般称之为复盐和错盐。由两种以上的盐结合而成的复合物, 复分子的络合物可结晶而出, 但在溶液中仍分解为组份的盐称为复盐。如矾、光卤石 ($\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl}$)

$6\text{H}_2\text{O}$) 等为其代表。

成为盐之成分的原子团，如果结合成稳定的、复杂的离子（錯离子），并使之成为溶液时，不能认为它单纯是其成分的单盐性质之和，而具有一种特殊性质，这种盐即称为錯盐。如鉄、鈷、鏷、鉻、鉑等，即成为稳定的錯盐。

但是，复盐与錯盐在本质上是相同的，只不过在稳定性上有所不同。

第二章 海 水

海水的盐度

海洋的面积约占地球表面的四分之三，海水数量约为1亿5千万吨的百亿倍。在海水中溶存有各种盐类，而食盐的含量在总盐类中又占有四分之三左右，如果把地球上的海水全部蒸发干涸，根据计算可制成数量达4千万吨的百亿倍的盐山。最初对海水进行定量分析的，是法国的拉发西埃（Lavoisier）（1772年）及瑞典的柏格曼（Bergman）（1774年）等人，可是提出可靠数据的则是福赫哈麦（Forchhammer），这是分析了150种海水，并且归纳了前人的研究成果，于1865年发表的。其后从1872年到1876年间，英国探险船卡冷嘉（Challenger）号，在汤姆生（W. Thomson）及麦果（J. Murray）的指导下，从世界各大洋采集了77种海水，于1884年由狄特馬（W. Dittmer）进行了分析。

盐度的定义是，在1000克海水中所含有的固体物（在1000克海水中，将所有的碳酸盐转变为氧化物，将所有的溴化物和碘化物转换为氯化物，并将所有的有机物完全氧化后，所含固体

物)的总克数(以‰表示)。由于海区不同,其盐度也有一些差异,变化范围为5~40,一般为33~37。沿岸海水,因河川等淡水入海,盐度较低。例如波罗的海为7~10。与此相反,红海北部地区因水温较高,且无河水流入,并且从沙漠地带吹来干燥的热风,因而蒸发量大,盐度很高,常在41以上。日本海的盐度,据调查约为34。

大洋表面海水的盐度,以赤道附近为最小,从赤道分向南北,随纬度的增加而增高,至纬度20度附近为最大;但由此开始,纬度再高则其盐度逐渐变小。图1是表示大西洋表面海水的盐度由于纬度的不同而发生变化的情况,这是根据 賡斯特 (G. Wüst) (1928年)的观测结果而绘制的。此种变化被解释为由于海面上蒸发量与海面上降水量之间的影响。十分明

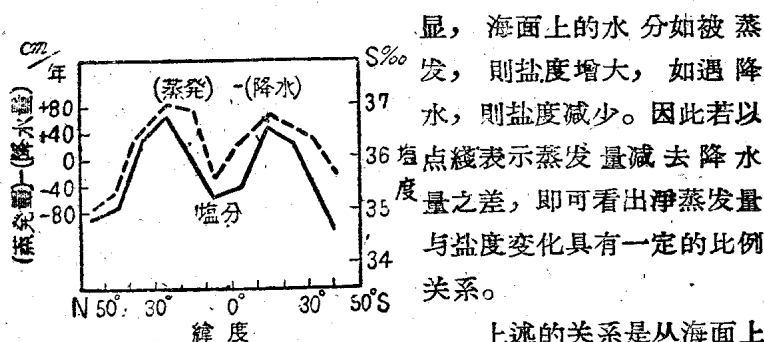


图 1

显, 海面上的水分如被蒸发, 则盐度增大, 如遇降水, 则盐度减少。因此若以点线表示蒸发量减去降水量之差, 即可看出净蒸发量与盐度变化具有一定的比例关系。上述的关系是从海面上观察的, 但是深海中的盐度, 是否也随着纬度而变化呢? 从海面向下越深, 其盐度的此种差异就逐渐消失, 大体上在800~1000米的深度以下, 由于海区的不同, 即使有所差异, 也是极小的。接近海底处, 无论任何海区, 盐度完全相同, 在深水层一般为34.7‰。

海水的浓度, 随海面的不同虽有一些差异, 但是其中所含的各种盐类, 其相互之间的比例是一定的。

大西洋、太平洋、印度洋的海水, 平均盐度为35, 其各种盐类的组成及其相互的比例如表1。

表 1

成 分	1 公斤海水中之克数	盐类比 (%)
食 盐 (NaCl)	27.213	77.758
氯化镁 (MgCl ₂)	3.807	10.878
硫酸镁 (MgSO ₄)	1.658	4.737
硫酸钙 (CaSO ₄)	1.260	3.600
硫酸钾 (K ₂ SO ₄)	0.863	2.465
碳酸钙 (CaCO ₃)	0.123	0.345
溴化镁 (MgBr ₂)	0.076	0.217
合 計	35.000	100.000

表 1 中所列的成分，实际上并不是如此結合而溶存于海水中。但是把这些种类的化合物按此比例溶于水，即可作成与海水同样性质的人工海水。因而将溶存的物质以元素的形态来表示，則更接近于实际情况。表 2 是按海水中溶存物质的比例，以元素或其原子团来表示的。

表 2

元 素 种 类	海水中的百分率	总盐类中的百分率
鈉 (Na)	10.72	30.59
鎂 (Mg)	1.32	3.72
鈣 (Ca)	0.42	1.20
鉀 (K)	0.38	1.11
氯 (Cl)	19.32	55.29
硫酸根 (SO ₄)	2.70	7.69
碳酸根 (CO ₃)	0.07	0.21
溴 (Br)	0.07	0.19
計	35.00	100.00

世界上的海水，无论任何地区，其盐度中所有主要成分的相对比例，大体上是一定的。特别是盐度和氯度之間更具有一定的关系。这是由馬尔賽 (Marsi) 于1819年首先发现，并于

1884年經狄特馬加以肯定的。其后，丹麦的斯弗仑森（S.P.L. Sørensen）和克紐森（M. Kundsøn）两人，将哥本哈根国际海洋研究会从世界各地采集来的海水进行了詳細的測定，于1899年明确了盐度（S）和氯度（Cl）之間的实验式如下：

$$S(\%) = 0.038 + 1.835Cl$$

上式称为斯弗仑森·克紐森公式。所謂氯度，即在1000克海水中所含氯离子（ Br^- 及 I^- 离子以 Cl^- 当量表示）的克数。

除此以外，福赫哈麦和蒂克松（Dickson）等人，曾对盐度与氯度之間的关系，提出了其他的一些公式，但以斯弗仑森·克紐森公式应用得最为普遍。

怎样測定盐度

海水中的盐度，因渦动、蒸发、降雨、淡水注入、冰雪融解及結冰等影响而起变化，不过此种变化如与水温的变化相比，不論从時間或空間上衡量，都是微不足道的。目前在海洋学上，对于水温观测，既然列为最重要的項目之一，因此，对于如何正确地測定盐度，亦当要求給予同样的重視。

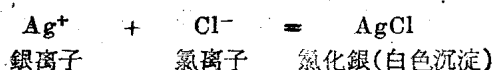
对于盐度的測定，过去是將海水蒸发干涸，測定残渣重量，以此計算盐度。可以肯定，此种方法是不够正确的。因为经过蒸发干涸，海水中的氯化鎂因加热分解，致使气态之氯化氢逸失；同时，海水中的碳酸盐类亦必放出二氧化碳而分解，結果从蒸发的残渣中，就不可能算出海水含有盐类的总量。

此外，如将海水中所含的各种盐类，一一加以定量分析，固可求出海水的盐度，然而，对于分析为量极大的海水，在操作上又未免过于繁瑣，可見此种測定方法，实际是不可能应用的。

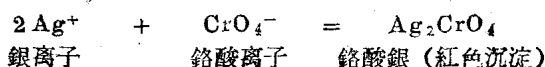
如上所述，斯弗仑森·克紐森两人既对盐度与氯度之間的关系求出了一定的公式，因此，一經測定海水中的氯度，即可

間接地求出盐度。所以經国际海洋研究会于1902年决定，以此作为测定盐度的方法。

取一定量的海水，例如測取15毫升置于烧杯中，注入50~100毫升的蒸餾水，再加鉻酸鉀溶液（浓度約为8%）6滴，作为判断反应終点的指示剂，然后用玻璃棒攪拌，并将已經定出浓度的硝酸銀溶液从滴定管滴下，則硝酸銀溶液中的銀离子与海水中的氯离子結合，生出白色的氯化銀而沉淀。



待全部氯离子与銀离子結合以后，过量加入的硝酸銀溶液的銀离子即与指示剂的鉻酸离子結合，而生成鉻酸銀的紅色沉淀。



在溶液中与氯化銀的白色沉淀相混合，使白色沉淀稍呈紅褐色，至此求出向海水中滴定的硝酸銀溶液的容量，借以算出海水的氯度，并应用斯弗仑森·克紐森公式計算出海水的盐度。实际测定时，硝酸銀溶液从滴定管滴下的速度必須均匀，并应注意，当最后数滴落下时应加强攪拌，以使残存于沉淀內的氯离子与銀离子全部反应。这些細节必須注意，否則将不会得到良好的結果。

援照上例，使未知其浓度的某种物质溶液与已知其精确浓度的其他某种物质的溶液（标准液）起反应时，設其中一种溶液的容量为已知，再以另一种溶液滴下，使之变化終了，而測定其間所需要的容量，此种反应，如果能以某一明显的化学方程式来表示，即可得知不知浓度的溶液的浓度。此种分析方法称为容量分析，其特点是操作简单、迅速。

为了以容量分析法正确地测定氯度，克紐森等人（1920年）研究了各种方法。首先，为了正确地測取定量的海水，制成了

克紐森自动吸液管（图2a）；为了精密地测定滴下的硝酸银溶液的容量，制成了克紐森滴定管（图2b）。不过在使用上

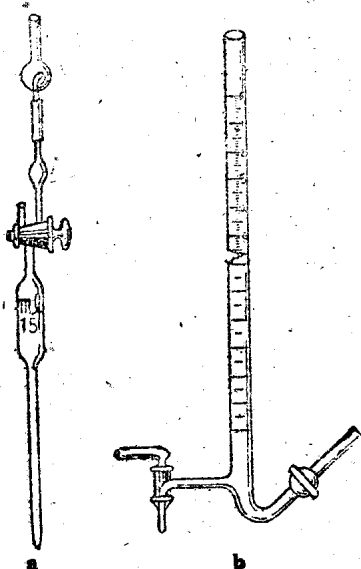


图 2

应当正确地讀出刻度并校正器差，而且在滴定时，必須使海水試样和硝酸銀溶液保持相同温度。至于硝酸銀溶液，可选用如下的浓度：取海水15毫升，由克紐森滴定管滴落硝酸銀溶液，在滴定海水时，所用的硝酸銀溶液的容量，应该足以表示海水的氯度（1000克海水中含氯当量的克数）。

为制成相当于此种浓度的硝酸銀溶液，并对滴定所得的数值加以校正，哥本哈根国际海洋研究会特意地配制了一种标准海水。这种海水的氯度一

般固定于19.370~19.380之間，而且对其实际氯度也一一地精密测定，封入玻璃管中进行杀菌以防变质。

海水中盐类的起源

水在一定的温度下，即具有一定的蒸汽压。若在水中溶解不

挥发性的物质，則蒸汽压要比純水为低。

蒸汽压的大小，对海水來說，与盐分的多少成比例。表3表示盐度（千分率）与蒸汽压（以毫米水銀柱表示）的关系。

表 3

盐 度 (‰)	蒸汽压下降 (mm)
10	4.2
20	8.5
30	13.0
35	15.2
40	17.6

1920年費斯特(G. wüst)对大西洋

的海面蒸发量进行调查研究以后，明确地指出蒸发量的大小固然与温度的高低有关，风的影响对于蒸发也是一项不容忽视的重要因素。

在高纬度的海面上，因温度低，蒸发量小。

赤道附近温度虽高，因其风力弱，湿度大，蒸发量也小。

然而在纬度20度附近，经常有贸易风，加上晴天多，湿度小，海面的蒸发量较大。

按费斯特的计算，每年从海面上所蒸发的水分，将高达0.82米，当然在有贸易风的海面上，其高度比平均值还大，可达1.10米，与此相反，在高纬度的海面上，其蒸发量则少于0.5米。

从海洋上所蒸发的水分，变而为雨，又降落到陆地上，而陆地上的岩石，经过长期的风化侵蚀，又逐渐地变成土壤，其中的各种可溶性成分，被雨水溶解，经江、河流入海。如此蒸发、降雨循环不止，雨水不仅冲刷地面，又将土壤中的某些可溶性矿物质溶解，输送入海，经过若干地质年代以后，由于可溶性成分的增加，因而形成了目前所谓的海水。

表 4

成 分	百 分 率
钙 (Ca)	20.39
镁 (Mg)	3.41
钠 (Na)	5.79
钾 (K)	2.12
氧化铁 (Fe_2O_3)	2.75
氧化铝 (Al_2O_3)	2.75
无水硅酸 (SiO_2)	11.67
碳酸根 (CO_3)	35.15
硫酸根 (SO_4)	12.14
盐酸根 (Cl)	5.68
硝酸根 (NO_3)	0.90
	100.00

由此可以推想，

岩石中的可溶性成分，是否在海水中同样存在？河水中的可溶性成分，是否与海水中的完全相同？

当然，对此问题，尚难简单论述。

若以钾为例，从表4可以看出，河水中的含钾量相当于含钠量的37%，而表2所列

海水中的含鉀量，却仅为含鈉量的3.6%，这是因为鉀与鈉不同，更易为土壤所吸附的缘故。另按表4所列溶存于河水中的盐类研究，十分明显，河水中的盐类以碳酸盐为主，而海水则以氯化物为其主要成分。此种现象与棲息在海洋中的生物有关。大家知道，海洋中的生物，从海水中摄取碳酸盐类，形成如自身的骨骼、貝壳等不溶性物质。此种固定的碳酸盐（主要为碳酸鈣），即于生物死后，仍然是不溶性物质，沉于海底，不能再溶于海水；另一方面，氯化物虽与碳酸盐同为水中生物所摄取，但非不溶性物质，待水中生物死后，仍溶于海水。所以对海水中的氯化物含量来说，是没有多大影响的。

假定海水的浓度是逐年增加而一直达到现在的浓度。如果把每年从陆地上流送入海的盐类数量（27亿吨）与现在海水中的盐类总量结合考虑，即可算出海的年龄。结果求出海的年龄约为1亿8千万年。

可是約利（Jolly）（1899年）計算的海的年齡为8千9百万年，克拉克（Clarke）（1920年）計算的为1亿年左右，均比上述的年齡为小，为什么产生此种差异呢？

海水中各种盐类的成因，并非简单地由于降雨冲刷陆地表面积累而成。在地球形成的初期，水蒸汽凝結而成为海的当时，就在水中溶解了大量的盐类。其后随着地壳的收缩，地下水从其裂缝中渗出，汇入海，此种渗出的水，又可能含有某种程度的盐类。同时，由于海底火山的爆发，地壳内的物质散布于海水中，又有被溶解的可能。如果根据这种说法，可以说明約利和克拉克計算的海齡，更接近于正确。

总之，海水中的盐类，大体上可以说起源于岩石的可溶性成分，也可以认为由陆地流送入海，而增加了海水的浓度。

根据下列事实，也可说明形成海洋以后海水浓度逐渐增高的情况。

血液渗透压较为固定的各种鱼类，其渗透压之值比海水为

低。因而可以想象，在鱼类发生的初期，海水和鱼类的血液具有相等的渗透压。以后，海水浓度逐渐增加，而鱼类的血液浓度可能仍然保持着原来的状态。

现在海水含镁较多，而在脊椎动物的血液中含镁较少。可以想象，当脊椎动物的祖先在海水中孳生之初期，海水的含镁量将更少，为了适应环境，其血液中的含镁量也必然更少。以后，因海水的浓度逐渐增加，其中的含镁量也不断增加，与此相反，鱼类血液中的含镁量，可以说仍然还保持着原来的状态。

怎样简单地测定卤水的浓度

在化学工业等方面，对卤水的浓度一般以比重表示。将某种物质的质量与同容积的标准物质的质量相除，其商即称为比重，并以4℃的纯水为标准物质。如果在同一地点进行测定，

表5

含盐量 (%)	卤 水 的 比 重		
	10 °C	20 °C	30 °C
1	1.00707	1.00584	1.00261
2	1.01442	1.01246	1.00957
4	1.02920	1.02680	1.02361
6	1.04408	1.04127	1.03781
8	1.05907	1.05589	1.05219
10	1.07419	1.07068	1.06676
12	1.08946	1.08566	1.08153
14	1.10491	1.10085	1.09651
16	1.12056	1.11621	1.11171
18	1.13643	1.13190	1.12715
20	1.15254	1.14779	1.14285
22	1.16891	1.16395	1.15883
24	1.18557	1.18040	1.17511
26	1.20254	1.19717	1.19170