

萬有文庫

第一集一千種

王雲五主編

鹼

高 銛 著

商務印書館發行

鹼

著 鈞 高

書 叢 小 學 工

萬有文庫

第一集一十種

總編輯者

王雲五

商務印書館發行

編主五雲王
庫文有萬
種千一集一第

鹼

著 鈺 高

路南河滬上
五 雲 王 人 行 發
路南河滬上
館書印務商 所 刷 印
埠各及滬上
館書印務商 所 行 發

版初月二十年二十二國民華中

究必印翻權作著有書此

The Complete Library
Edited by
Y. W. WONG

A L K A L I E S

BY KAO SIEN
PUBLISHED BY Y. W. WONG
THE COMMERCIAL PRESS, LTD.
Shanghai, China
1933
All Rights Reserved

鹼

目錄

第一章	緒論	一
第一節	鹼之名稱及其由來	一
第二節	鹼工業之發達及其地位	五
第三節	鹼之通性	六
第二章	碳酸鈉	九
第一節	性質	九
第二節	路布蘭法製造碳酸鈉	一二
第三節	索爾未法製造碳酸鈉	二五

第二章 氫氧化鈉.....四五

第一節 性質.....四五

第二節 石灰乳沉澱法製造氫氧化鈉.....四五

第三節 三氧化二鐵法製造氫氧化鈉.....四八

第四節 電解法製造氫氧化鈉.....四九

第三章 鉀鹼.....七二

第一節 鉀鹼之種類及性質.....七二

第二節 鉀鹼之製造.....七三

第四章 石灰.....八六

第一節 石灰之性質.....八六

第二節 石灰之製造.....八八

第三節 消石灰.....九二

第六章 氫氧化鋇.....九五

第一節 氫氧化鋇之性質.....九五

第二節 氫氧化鋇之製造.....九六

第七章 結論.....一〇七

鹼

第一章 緒論

第一節 鹼之名稱及其由來

近世所謂鹼者，包含鈉鉀之碳酸鹽及氫氧化物而言。鈉鉀之存於地球上者爲量固多，惟因其鹽類均甚易溶解於水；水之所至，鈉鉀之鹽即隨而俱往，故在陸地上或地層中除未分解之巖石以外，已無多量之積聚。其能積聚者，必有特別狀況以護持之，如德之巖鹽以粘土層之防水而留，智利之硝石以在不雨帶而存。此外陸地上或地層中無此種特別狀況以護持之者，不可以求鉀鈉鹽之積聚也。此就普通鹽類而言；至於酸類，其成立尤難。蓋其化合力極強，對於鹼土金屬之鹽類，皆有複分解之傾向，一經接觸，即起作用而生不溶解性之鹼土金屬之碳酸鹽與氫氧化物，而原所謂鹼者，

則轉爲鈉鉀之硫酸鹽、硝酸鹽、或氧化物。故地球上除特別之鹼湖以外，鹼之產量極微，而茫茫大海中所含，盡皆氯化物之食鹽及氯化鉀，至於碳酸鹽，所含甚低，謂之絕無，亦無不可。

鉀鹽亦產於植物中。植物被焚成灰，有機物皆炭化而盡，鉀則成爲碳酸鉀而存於灰中。漬之以水，碳酸鉀即溶入於水，煮乾乃得。此法至簡而易取，雖產量不豐，在昔固爲得鹼之唯一方法，而亦唯一之源。灰汁可以淨物，在吾國鄉間，應用極廣，故亦吾國人所習知者也。自近世路布蘭法及納鹼法發明以後，能以食鹽爲原料，豐富而價廉。鈉之鹼類乃廣用於工業與日常生活，鈉鹼乃更爲世人所知。實則吾人對鹼之經驗，始於植物之灰，而其應用亦始於植物之灰也。

碳酸鈉與碳酸鉀之性質極爲類似，在昔不能識別，總稱之曰鹼(alkali)。其後碳酸銨發見，於是有固定鹼(fixed alkali)及揮發鹼(volatile alkali)之名稱。因碳酸鈉或碳酸鉀均不能揮發，唯碳酸銨有揮發性，乃就此性質以別之。一七三六年蒙索度阿麥爾(H. L. Duhamel du Monceau)氏始確定二者之區別，名碳酸鉀曰植物性鹼(vegetable alkali)，碳酸鈉曰礦物性鹼(mineral alkali)。一七九六年克拉普洛特(M. H. Klaproth)氏始知所謂植物性鹼，固不

限於植物，在礦物中亦有存在。乃稱此種化合物曰 *potash*，其在英國本爲鍋灰 (*potash*) 之意，於是轉爲碳酸鉀，再轉爲鉀鹽之總稱。而對於碳酸鈉卽所謂礦物性鹼者，名之曰 *lime*，其在英語，則名之曰 *soda*，華譯常作蘇打。蘇打本指碳酸鈉而言，一轉再轉常用以指鈉之鹽類。

以上所述僅就鈉鉀之碳酸鹽而言，實則氫氧化鈉及氫氧化鉀亦爲重要之鹼。碳酸鈣強熱卽放出二氧化碳而生氧化鈣，遇水卽成氫氧化鈣，故其製造極簡。鈉鉀之碳酸鹽則不然，雖加強熱，不能成爲氧化物。因此，氫氧化鈉或氫氧化鉀之製造，乃非若是之簡單。在昔電解術未發明以前，製造之方法，唯以石灰加入碳酸鹽之溶液中，於是鈣與碳酸基結合而沉澱，氫氧基乃與鉀或鈉相合而存於液中，溶液煮乾，乃得氫氧化物。當時化學知識甚爲幼稚，以爲石灰之成，由於石灰石加燃素而成；碳酸鈉或鉀加入石灰，石灰中之燃素卽移於碳酸鈉或鉀，換言之，卽石灰之強烈性移入碳酸鹽中。故其命名，以氫氧化物之鹼類爲苛性鹼 (*Caustic alkali*)，而以碳酸鹽之鹼類爲緩和鹼 (*Mild alkali*)；斯係燃素說之解說，殊不合乎事實。至一七五五年，勃拉克 (*J. Black*) 氏始由實驗證明碳酸基已移入於石灰。顧兩者之關係雖明，其名稱則遺存於今日，如稱氫氧化鈉曰苛性鈉。

(Caustic Soda) 氫氧化鉀曰苛性鉀 (Caustic potash) 今於工業化學中尤廣用之。

鉀鈉之鹼類以外更有兩種爲吾人所廣用者，卽石灰與氫氧化銍是也。煨燒石灰石而製石灰之方法，由來已久。在吾國曰石灰，猶言石之灰，固表示焚餘所得；英語謂之 burnt lime 或 Caustic lime，其義亦同。又以其性質之強烈，故亦稱 quick lime 或 live lime。石灰爲氧化鈣，鈣爲鹼土金屬。鹼土金屬之氫氧化物及碳酸鹽均不甚溶於水，故石灰之溶解度極低，而其鹼性亦弱。特其原料豐而易得，製造易而價廉，故亦爲工業上重要鹼類之一。氫氧化銍可由硃精溶於水中而得。在昔煤乾餾工業未興以前，則以氯化銍爲重要原料，加石灰蒸凝而得之。氫氧化銍雖爲弱鹼，但以其具有揮發性，故在分析化學上及工業上，皆有獨長而有特別之地位。

以上所述，除鈉鉀之碳酸鹽外，均爲氫氧化物。原來鹼之爲言，係對酸而立；酸之主部爲陽 H^+ 離子，鹼之主部爲 OH^- 陰離子。碳酸鹽自身並不具陰離子之 OH^- ，特其爲弱酸之鹽，解離於水中卽生 OH^- 離子。故自理論上言，碳酸鈉鉀實非真正之鹼，而自工業上言，碳酸鈉鉀實鹼工業中之一重要部分也。

第二節 鹼工業之發達及其地位

鹼工業乃一至大之製造系：始於食鹽、硫酸，繼以硫酸鈉以至碳酸鈉，旁及石灰、苛性鹼、鹽酸、漂白粉等物。而此大小中之工業皆由碳酸鈉之製造而興起。溯自路布蘭方法發明以前，歐洲未嘗有所謂鹼工業。日用所需之鹼，全恃植物燼灰爲原料。當拿破崙封鎖歐洲海口，杜絕英美交通之際，鹼之來源斷絕，法國境內發生供不應求之恐慌。拿破崙乃懸賞十萬佛郎徵求新法，能自食鹽以製碳酸鈉者。至一七九一年，路布蘭氏（N. Le Blanc）與其助手狄子氏（Dye）完成一新方法自食鹽以製碳酸鈉，是曰路布蘭法，乃得此十萬佛郎之賞金。而法國之鹼恐慌遂藉以解決。在鹼法未成功以前約一百年間，路布蘭法實獨占全部製鹼市場。路布蘭法因需多量之廉價硫酸，故今日之硫酸製造實路布蘭法間接促成之，而因硫酸附帶之工業，間接亦受路布蘭法之賜也。路布蘭法並得多量之鹽酸，於是漂白粉諸工業亦因而發達。故路布蘭法雖以製鹼爲目的，但同時使硫酸發達，以奠近世化學工業之基礎。然氏之成功雖偉，生前所得之報酬則至微；一八〇六年，竟自戕於瘋人院中焉！

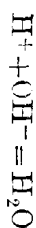
鹼鹼法自一八六六年成功以後，發達極速；至近四十年間，幾完全取路布蘭法而代之。鹼鹼法不需硫酸，其所得產物爲價自更廉。故僅就碳酸鈉言，路布蘭法自無存在之餘地；然鹼鹼法無鹽酸及其他副產物如硫化鈉、芒硝等之產生也。近世玻璃工業，多廢鹼而用芒硝。芒硝之自然產出本有限，而在歐洲，幾全由人造。芒硝製造本爲路布蘭法之第一工程，故歐洲之多數工廠，皆止於第一工程，不復製鹼，以與鹼鹼法相抗爭。路布蘭法之殘喘乃賴此副產物而保存。至一八九五年，電解工業大興，自鉀鈉之氯化物大規模製造苛性鹼與氯。路布蘭法於是更受重大打擊，各地工廠之中止製造者益多。特芒硝之應用日廣，路布蘭法之製造廠大都遂以硫酸製造芒硝製造，維持其生命。論鹼鹼法亦當受電解法之打擊，而實際上則未蒙影響，發達如故。蓋電解法實生兩種產物，一則爲鹼，一則爲氯。鹼之需要雖大，而氯之需要並不急增。兩者不能並進，氯無銷路，鹼即不克盛製。以此自相牽累之故，電解法本可取鹼鹼法而代之，終不能與之抗爭也。其在吾國，電化工業本不發達，而製鹼工業僅有北方之永利公司，自差足以抵外貨一二耳。

第三節 鹼之通性

氫氧化鈉溶液中，以石蕊液加入，即轉爲藍色。而以酸加入，則轉爲赤色，此性質者爲酸鹼之通性之一，而最易識別者也。故不僅氫氧化鈉如此，氫氧化鉀，氫氧化鋁以及氫氧化鈣等皆具此性質者也。而此性質之所由興，則爲其在溶液中，電離而生陰離子之 OH^- 故也。如加以適量之酸，使酸之陽離子 H^+ 正可以敵此 OH^- 者，則溶液失其特性，而成中性，不能轉石蕊溶液爲藍，或赤，而保持其紫色，如是者曰中和。而所生成者，果煮而乾之，則所得者，不復有氫氧化鈉，及其他曾用之鹼，亦不復有硫酸，及其他曾用之酸矣，而爲此鹼中所含金屬元素與酸中所含酸根結合以成之化合物矣。此化合物曰鹽，今就硫酸與氫氧化鈉之作用而以式示之。



即其生成物爲硫酸鈉及水矣。然自電離說視之，酸鹼之所均不示其性而中和者，實 H^+ 及 OH^- 相合而成，不甚電離之水，特性之 OH^- 既失，自不復示此鹼性矣，故中和作用可以下式表之。



此石蕊溶液之加入，能指示溶液中之有無游離之 OH^- 離子，或其溶液中是否有過剩之酸鹼，

中和會否達到，故曰指示劑。指示劑之種類甚多，不僅石蕊也。普通所常用者尚有甲基性 (Methyl orange) 及曙解指示劑 (Phenolphthalein) 等，前者在鹼性溶液中爲黃色，而在酸中則爲紅色；後者於鹼性溶液中爲紅色，而在酸性及中性溶液中則爲無色。

凡與酸合而成鹽及水者曰鹽基，故氫氧化鈉、氫氧化鉀均爲鹽基之一。鹼之義與鹽基之義似相重合，實則不盡然也。一切之鹼固皆爲鹽基，而一切之鹽基非盡皆鹼也。

中和而成之鹽爲中性，已如上論矣。然弱酸根之具強鹽基者則不然也；有如碳酸鈉及碳酸鉀。碳酸鈉、碳酸鉀雖皆中式鹽，然其水溶液中，起加水分解而現 OH^- ，故亦具鹼性。



故碳酸鉀、鈉爲中式鹽，而性則爲鹼性，在工業化學上亦多用之。如鹼，其詳細說明則於碳酸鈉之性質項下更詳述之。

第二章 炭酸鈉

第一節 性質

物理性質 尋常之結晶炭酸鈉，含有十分子之水，爲單斜晶系，俗稱爲蘇打(Soda or Soda Crystals)。以其易溶於水，用作日常洗濯劑，故亦稱爲洗濯鹼(Washing Soda)。具風化性；久置空氣中，漸漸失水，致表面成粉而失其透明性。風化進行，卽全體成粉狀而成一分子水之鹼。加熱至攝氏六十度，則以自身所含之分子水而溶解。故在夏日，日光下或當陽之室內，有時溶成液體，此貯藏炭酸鈉者不可不知也。保持此攝氏六十度之溫度稍久，則又結晶而出，然只含兩分子之水；乾之卽得一水物。若自熱溶液中使之結晶，亦可得此一分子水之結晶，成細粉狀，俗稱爲結晶蘇打(Crystal Carbonate)。在攝氏三十度至五十度所得之結晶，則具七分子之水，爲斜方晶系。熱至攝氏百度，則全失其結晶水而成粉狀之無水物。各種結晶之含水百分比如下。

一、一分子水之結晶	碳酸鈉	八二·五%	水	一七·五%
二、七分子水之結晶	碳酸鈉	四五·六%	水	五四·四%
三、十分子水之結晶	碳酸鈉	三六·七%	水	六三·三%

由此表以觀可知洗濯鹼中，碳酸鈉僅含有三之一，而水居其二。即以為商品，則運輸包裝，所費之三分之二乃耗於此不必要之水矣。故製鹼工廠之出品，皆為無水碳酸鈉，就地加水使結晶，以應就地之市場。

洗濯鹼中水居其三之二，而日常用途所以捨無水物以求此者，溶解上之關係也。蓋無水物之溶解為發熱溶解，初時凝結而成硬塊，須加熱至沸，方可速溶；在日常洗濯上，甚為不便。一水物之溶解亦為發熱溶解，因其自身，雖熱至赤熱不以結晶水而自行溶解，故在熱帶地方，以代洗濯鹼之用。無水物則用於各種工業，因其無水，重量可小，容量可減，於搬運及處理上，更為便利。

碳酸鈉甚易溶於水，其溶解度隨溫度上升而增加，至攝氏三十二·五度為其極大點，約為百分之五十九。溫度過此，再上升，則溶解度再漸降，至攝氏百度而減為百分之四十五·四矣。其所以