

鈉的制造、性質及用途

[美]馬夏尔·西蒂格 著

化学工业出版社

本书共分九章。全书对于金属钠的各种制造方法、钠的物理性质与化学性质、钠合金的生成、金属钠的取用和处理、钠的各种用途、钠的分析化学以及钠的热力学性质作了较详尽的叙述，故可供科学研究、生产和设计部门工作人员参考之用。本书还可供化工学校师生参考之用。

本书系由沈貫甲译，刘培源校。

MARSHALL SITTIG
SODIUM
ITS MANUFACTURE, PROPERTIES AND USES

钠的制造、性质及用途

沈貫甲 译

化学工业出版社出版 北京安定门外和平北路

北京市书刊出版业营业许可证书出字第092号

化学工业出版社印刷厂印刷 新华书店发行

开本：787×1092毫米 $\frac{1}{18}$	1959年10月第1版
印张：23 $\frac{6}{18}$ 插页：1	1959年10月第1版第1次印刷
字数：463千字	印数：1—3000
定价：(10)3.50元	书号：15063·0556

目 次

序言	3
第1章 緒論	4
鈉的发现和早期研究工作	5
鈉的生产和用途	7
第2章 金属鈉的制造法	11
热化学还原法	11
电解熔融的鈉盐制鈉法	18
合金鈉的制造法	31
在溶媒介质中电解制鈉法	33
从鈉合金中收回鈉的制鈉法	33
第3章 鈉的溶解度与鈉合金的生成	42
第4章 金属鈉的取用和处理	79
鈉的大量使用方式	79
安全取用和处理的技术	120
第5章 金属鈉的用途	132
鈉作为传热介质	132
鈉作为导(电)体	144
鈉作为冶金学中的物理作用剂	145
其他物理性质的用途	151
第6章 鈉的无机反应	156
鈉与水的反应	156
鈉与氧的反应	158
鈉与氢的反应	166
鈉与卤素的反应	175
鈉与氨的反应	176
鈉与无机盐的反应	188
鈉与其他元素的反应	197
鈉在冶金方面的用途	199
鈉的放射(性)同位素	202
第7章 鈉在有机反应方面的用途	215
鈉与醇和醚的反应	216
鈉与有机卤化物的反应	223
鈉与羰基化合物的反应	235
鈉与有机氮化合物的反应	251
鈉与碳氢化合物的反应	254
利用閉环作用形成环(状)化合物	265
碳氢化物的净化	267

	钠与有机金属化合物的反应	270
	钠与有机硫化合物的反应	271
	钠的其他化学用途	272
第8章	钠的分析化学	288
	钠在溶液中的测定法	288
	金属钠的测定法	289
	金属钠中的杂质测定法	289
	钠在分析化学中的用途	295
第9章	钠的物理性质与热力学性质	299

序 言

本书旨在充实有关钠的技术文献。虽然现今全世界钠的生产量达到每年3亿磅之多,已经相当于重化学药品所达到的地位;但却还没有完整的技术情报,提供给对于钠有兴趣的化学家或工程师。关于这方面可以利用的著作,在格米林的“无机化学手册”对于钠的化学有广博的阐述。关于液态钠的处理技术,特别是高温传热的应用方面,在“液态金属手册”中有一篇优秀的论著可以采用。但是在本书中,我们企图涉及所有一切当前重要的,有关钠的制造、处理与用途的文献。同时,本书包括一篇关于钠的物理性质和热力学性质的评述摘要(第9章)。此外,本书的处理方法,乃是一个全面的文献摘要的性质。我们费尽心血收集最近和最重要的有关文献。但为保持一定限度的篇幅起见,本书有目的地在原文处理上,在各个项目上一致保持简明扼要。我们希望这本著作提供一个“入口”以便走向广博的技术文献之宫。正因为如此,它将鼓舞化学家和工程师们去研究钠,研究一种有趣味的、具有多方面用途的材料。

1956年6月1日

馬夏尔·西蒂格

第1章 緒 論

鈉在現今的化學經濟中乃是一個重要的因素；事實證明它已經大規模地應用在合成四乙鉛，製造去垢劑以及過氧化鈉，氰化鈉，氫化鈉和氨基化鈉。歷史上鈉的生產多被局限於狹隘的用途，只是最近幾年才大量被廣泛利用於一切工業上，作為冶金、制藥、塑料、和石油工業的化學原料，可見鈉的用途確有日益發展的希望；因此，我們認為對於鈉的製造、性質和用途，應及時地作一番廣博綜合的論述。

本書討論金屬鈉的生產和性質，以及直接由金屬鈉所衍生的產品之製造和用途。不包括那些重要的鈉化合物，如氯化鈉、氫氧化鈉、碳酸鈉等；因為這些化合物不是從金屬鈉生產出來的，而且在文獻中已有充分的闡述。

鈉金屬在周期表中屬於第Ⅰ類(鹼金屬)主族元素的第二位，同時在商業方面它卻是這一族中最重要元素^[1]。第1表概括了鈉和其他鹼金屬元素的一些性質。化學符號Na乃是取自拉丁字的鈉“Natrium”，而它又是源自希臘字的純鹼或碳酸鈉“Nitron”而來的。

第1表 鹼金屬的物理性質^[1]

	鋰	鈉	鉀	銣	鉍
密度, 20 °C.....	0.534	0.9684	0.859	1.475	1.84
原子體積.....	13.1	23.7	45.5	56.0	71.0
原子半徑, Å.....	1.56	1.86	2.23	2.43	2.62
離子半徑, Å.....	0.6	0.98	1.33	1.49	1.65
原子序數.....	3	11	19	37	55
原子量.....	6.94	22.997	39.096	85.48	132.91
鍵能, M—M(千卡/克分子).....	27.2	18.4	12.6	—	10.4
相對硬度.....	0.60	0.4	0.5	0.3	0.2
沸點, °C.....	1317.0	877.5	760.0	688.0	705.0
熔點, °C.....	179.0	97.8	63.7	39.0	28.5
熔解熱, 卡/克.....	158	27.1	14.6	6.1	3.8
汽化熱, 卡/克.....	4680	902	496	212	146
焓, 25°C.....	7.6	12.2	19.7	—	—
比熱, 卡/度—克					
固態.....	—	0.305	0.18	0.08	0.05
液態.....	1.0	0.31	0.20	0.09	0.06
導熱系數, 卡/(厘米 ²)(秒)(°C/厘米)					
固態.....	—	0.31	—	0.07	0.04
液態.....	0.09	0.18	0.10	0.075	—
電阻, 微歐姆—厘米.....	45.25 (230°C)	13.18 (200°C)	25.00 (250°C)	27.74 (100°C)	36.6 (30°C)

由于鈉具有很强的反应性，故不能以游离状态存在于自然界中。但是，据麦基勒所述¹⁴，在60至80千米的高空大气中，检查出一层原子鈉；同时，吸收光谱显示原子状态的鈉存在于星际空间。太阳的大气层中有鈉存在的说法是完全被确認了。地壳含有2.63%化合形式的鈉金属，在元素之中就含量的多寡而论，鈉占第六位。

自然界中所发现的重要鈉盐，有：

氯化鈉(岩盐)

碳酸鈉(苏打、天然碱)

硫酸鈉(无水芒硝、芒硝)

四硼酸鈉(硼砂)

硝酸鈉(智利硝石)

鈉盐发现在海水、盐湖、碱湖和矿泉中。岩盐矿床存在于干涸了的盐湖之处。許多复合矿体含有鈉。鈉的化合物特别是苏打和食盐在远古时代已经为人所知。但是，苏打和食盐对于元素鈉的关系，在大卫离析出金属鈉之前却无人知悉。

关于各种碱金属之相对的化学性质的一些说明，旨在进一步给读者一个概括的介绍。见第2表。

第2表 碱金属的一些化学性质

	鋰	鈉	鉀	銣	鉯
对下列元素的反应：					
氧	比較不活泼； 在100℃以下 无反应	相当快		在空气中燃烧	
氮	最大.....				最小
氢	最大.....				最小
水	最慢.....				很快
碳	最大.....				最小
卤素	最小.....				最大

鈉的发现和早期研究工作

鈉金属是1807年英国汗弗萊·大卫爵士(Sir Humphry Davy)所发现的。在1807年10月的一天，由于研究电流对于氢氧化鉀和氢氧化鈉的效应而作一系列的試驗，結果离析出金属鉀，几天之后完成了离析鈉的工作。大卫在1807年11月19日在倫敦皇家学会第二次柏克倫演講中宣布他离析出这两种金属。¹⁵

佩金斯在庆祝首次离析出鈉的一百年紀念时，記述了大卫的发明¹⁷。格里戈里¹⁰和斯米斯¹²，里查尔德¹⁹和韦克斯^{24a}等人也討論了大卫的发明金属鈉。

继大卫的试验之后，盖-吕萨克和锡纳尔德利用红热铁对氢氧化钠的反应而制成了钠^{9,9}。

钠在过去一般是实验室中的珍品，直到1824年奥厄斯特德发现了钠可以使氯化铝还原而得纯铝。因此，发展切实可行的制钠方法，与发展制铝工业有了密切的联系。

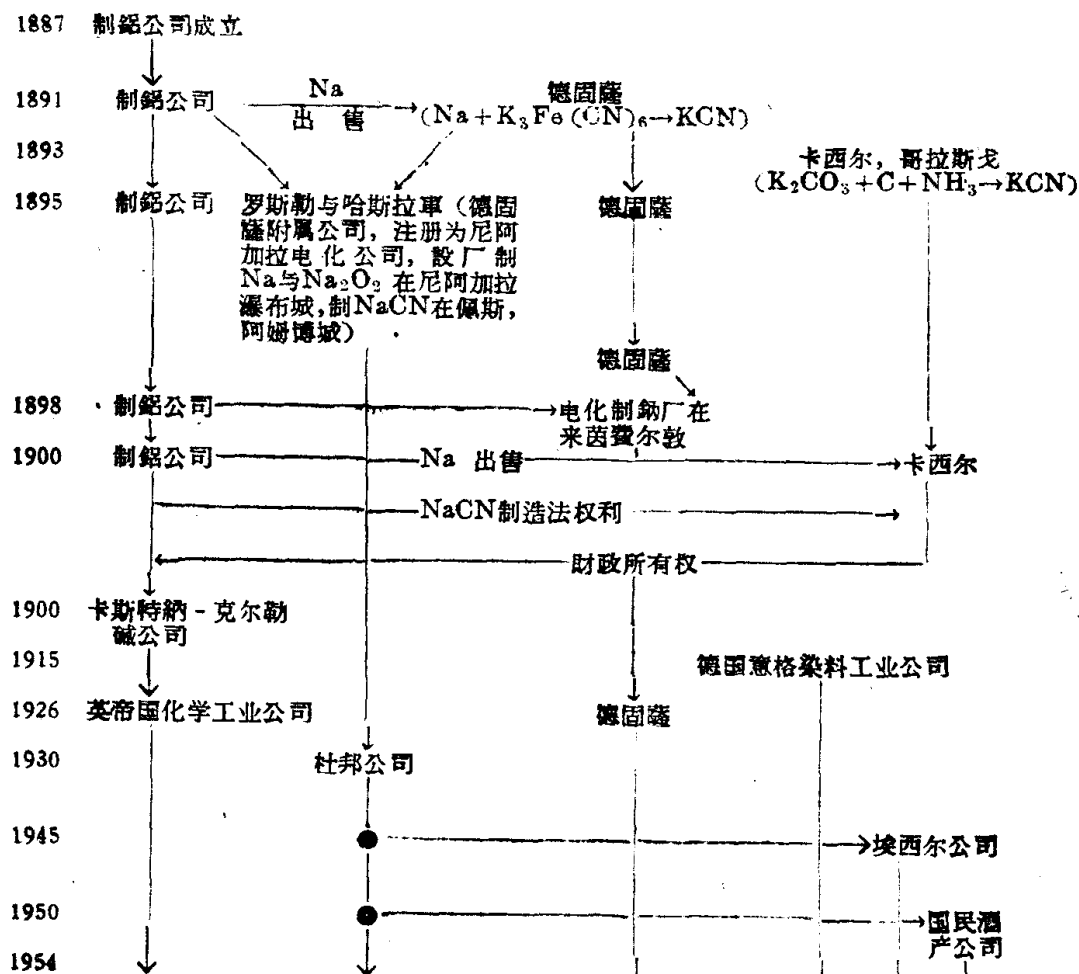
1827年伍勒发明了一种大量生产铝的方法，利用钾作为还原剂。1854年迪维利和本森两人成功地使用钠代替了伍勒使用钾的方法。

迪维利和卡斯特纳两人都曾研究钠的廉价生产方法，以便作为制铝工业的原料。卡斯特纳在1886年发明了使用碳还原苛性钠的方法，但是赫尔的电解制铝法却消除了钠的市场。卡斯特纳于是转而发现钠的其他用途，同时发明了制造氰化钠和过氧化钠的方法，如哈尔迪所记述^{11a}，最后发明了一种电解法从苛性钠制成了钠。于1895年在纽约州的尼阿加拉瀑布城建立一所使用这种方法的工厂。

第3表，说明钠工业从早期起源³到建立若干现代制造厂时期的组织发展过程。

现在从熔化氯化钠制钠的方法，乃是东斯及其协作者所发明的。据亨斯莱¹¹

第3表 制钠工业的组织发展过程



所說，約在1921年，這種方法在尼阿加拉瀑布城代替了卡斯特納的電解池法。於是鈉的價格從1890年每磅美金2元下降到1953年每磅美金1角6分。從而使鈉成為最便宜的非鐵金屬，同時又是化學工業方面價廉的原料。

鈉的生產和用途

金屬鈉在現今美國的消費量每年約為2500萬磅。由於它具有獨特的物理性質和化學性質，陸續發現了新的廣大用途。由於鈉的物理性質，它適用於自動引擎所應用的鈉冷閥，和原子能動力裝置所應用的傳熱介質；鈉作為一種無機化學藥品，用作氫化物去磷劑，同時也用於製造過氧化鈉和氰化鈉。在作為有機反應試劑方面，鈉有效地用於制备金屬酞鹽，並大有希望用於石油的分餾處理。

現在，鈉的大規模生產及其偉大遠景，乃是若干年來鈉的製造與使用方面發展的成果。

據莫爾特克汗森和伊格爾¹⁶所述，從1855年迪維爾法發明以來，到1885年卡斯特納法開始應用為止，這一個時期由迪維爾法所生產的鈉，每年約為12,000到13,000磅。

在英國的奧爾德伯利，應用卡斯特納的熱還原法所生產的鈉，自1888到1890年的生產量每年約為150噸。自1891年卡斯特納的電解池法發展以來，直到1920年左右，這個方法是實際重要的唯一制鈉的方法。

里格爾斯伯格¹⁸說，1905年有三個工廠在德國，一所在瑞士，還有一所在美國。1905年歐洲工廠的總產量為2400噸，美國的工廠生產量為1200噸。

挪威的制鈉廠設在瓦德海姆及弗里德里斯塔德兩處，是在1913年建立的，總生產量約為400到500噸。在1914年，維爾吉尼亞電解公司和尼阿加拉電化公司共有總生產量約2000噸。

德國的制鈉工廠，到1915年，有萊茵菲爾德的電化制鈉廠、比特菲爾德電化工廠和霍奇斯特製造廠。一所瑞士工廠在巴西爾開辦，而里奧佩羅和克拉沃等廠則在法國開辦。

里格爾斯伯格¹⁸引証說，在歐洲鈉的總產量為4200噸，而美國的總產量為1800噸。

在美國，第一次世界大戰時期，維吉尼亞電解公司製造了少許鈉。羅斯勒和哈斯拉車公司也有一個廠在西維吉尼亞州恰爾斯湯附近的聖阿邦地方開辦。另一個廠在新澤西州的佩茲阿姆博地方開辦。但是，據莫爾特克汗森和伊格爾¹⁶說，第一次世界大戰後，在美國唯一開工的制鈉廠是在尼阿加拉瀑布城。

關於維吉尼亞電解公司和尼阿加拉電化公司的工廠說明書³已經出版了。

騷佩¹⁴估計1926和1927年世界的鈉年產量約為15,000噸。生產集中在德國、英國和美國。在歐洲，主要的制鈉方法是卡斯特納法，電解氫氧化鈉的熔融體而

产生鈉。而东斯法则在美国应用。

騷佩²⁴估計1933年世界产量每年为25,000吨。在美国应用的主要方法是东斯法,而在德国和英国則卡斯特納法仍占重要地位。在这25,000吨的鈉中,估計用卡斯特納法的,有日本、挪威、意大利和法国,以及用西巴法的瑞士,各生产約500到1000吨。罗姆普²⁰說,1927年鈉的世界产量約为27,000吨,其中在德国生产的約10,000吨。他还說²⁰,世界生产的鈉約有40%用于制造过氧化鈉和氰化鈉,25%作为有机方面的还原剂;还有重要的部分用于制造靛蓝的原料,氨基化鈉。

当第二次世界大战时期,美国的鈉生产量迅速增长,其主要原因在于制造氰化鈉和四乙鉛所需要的鈉量增长之故。据麦克米倫¹³估計,在美国生产的鈉,仅用东斯法在紐約的尼阿加拉瀑布城和路易西亚納州的巴湯地区就生产了60,000吨。关于世界的鈉生产分析,如第4表所示。

美国近年来鈉的生产与消費情况,如第5表和第1图所示。在第5表中,“其他用途”經過进一步的分析,得出最終用途的情况,如第6表所示。

第4表 鈉的世界生产量的分析

	吨/年			吨/年	
	1933	1952(自11a估計而来)		1933	1952(自11a估計而来)
从氯化鈉制造的			从氢氧化鈉制造的		
美国.....	7,300	120,000	德国.....	4,800	2,500
德国.....	5,200	8,000	英国.....	4,000	—
瑞士.....	500	—	挪威.....	500	500
法国.....	—	2,000	法国.....	700	1,000
英国.....	—	3,000	瑞士.....	500	500
	13,000	133,000	日本.....	1,500	2,500
				12,000	7,000
			总 計.....	25,000	140,000

第5表 美国鈉的生产和用途(百万磅)

年 度	总生产量	用于四乙	其他用途	年 度	总生产量	用于四乙	其他用途
1948	139	90	49	1952	246	135	111
1949	143	92	51	1953(估計)	250	137	113
1950	211	116	95	1958(估計)	295	148	147
1951	238	130	108				

生产者

杜邦公司

伊西尔公司

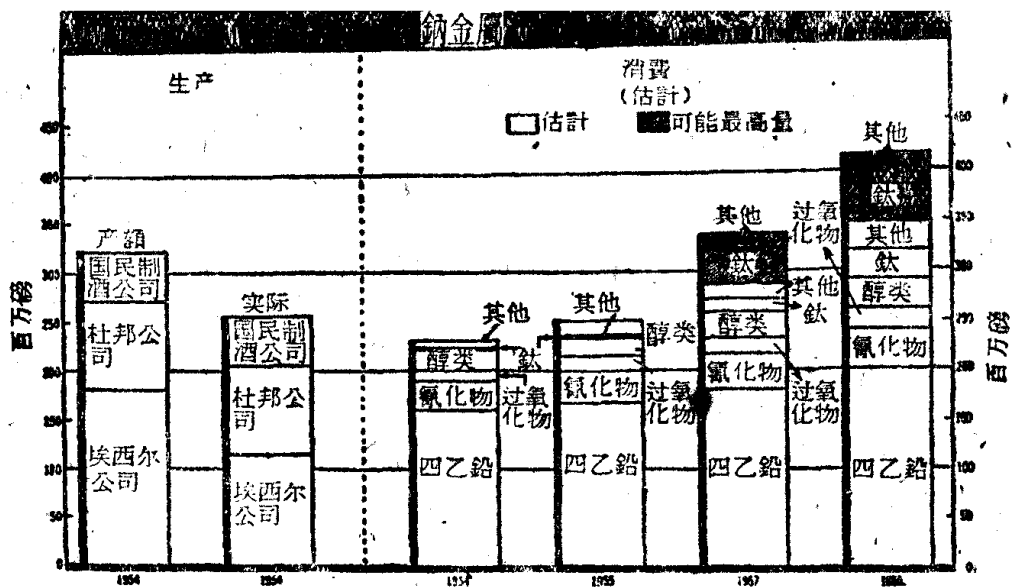
国民酒产公司

工厂地点

紐約州尼阿加拉瀑布城和加州安蒂奧奇(1957)

路易州把湯勞格和特克西州霍斯汀

奧海沃州阿什塔布拉



第 1 图 鈉的生产和用途

第 6 表 鈉的最終用途(百万磅)
除 四 乙 鉛 之 外

	1948	1953 (計算)	1958 (計算)		1948	1953 (計算)	1958 (計算)
羧的还原 } 氯化鈉 }	32	50 45	70 50	氢化物去磷剂.....	2	2	4
过氧化鈉.....	7	10	15	其他.....	8	3	2
醇化物(藥物等).....	—	3	6		—	—	—
					49	113	147

賽勒²³、查伯²⁵和西蒂格^{21*}等人曾进一步討論了关于鈉的用途。格米林^{2*}曾討論了关于加拿大生产鈉的远景。

由于生产量的增加，鈉的价格显著下降，如第 7 表所示。

第 7 表 鈉 的 市 價

年 度	价格引自不同来源 金元/磅			所用的制造法
	重伯尔 斯 格 格 ¹³	索 佩 ¹⁴	克 尔 斯 麦 ¹²	
1860	\$29.00			迪維尔法
1866	3.00	\$3.36		"
1870	1.87			"
1886	1.87			卡斯特納法(热化法)
1890	—		\$2.00	" "
1900	0.50	0.18		" (电解法)
1924	0.27			卡斯特納法和东斯法
1953	—		0.16	东斯(电解法)

由此可见，由于改进制造方法的发展，一再使高价的原料变成价廉而有用的原料。鈉的制造所用的热化学法及电解法将在下一章中討論。

参 考 文 献

1. Anon, *Chemical Week*, 73, No. 20, 77-78 (1953).
2. Anon, *Eng. Mining J.*, 92, 24 (1911).
3. Anon, Castner-Kellner Alkali Co., "Fifty Years of Progress", 1895-1945, London, Imperial Chemical Industries (June, 1947).
4. Davy, H., Bakerian Lecture before Royal Soc., London (Nov. 19, 1807).
5. Davy, H., *Phil. Trans.*, 98, 1-14 (1808).
6. Fink, C. G., *Ind. Eng. Chem., News Ed.*, 19, 195-6 (1941).
7. Foote Mineral Co., *Foote Prints*, 25, No. 1, 19 (1953).
8. Gay-Lussac, J. L. and Thenard, L. J., *Ann. Physik*, 28, 468 (1808).
9. Gay-Lussac, J. L. and Thenard, L. J., *Ann. Physik*, 29, 135-45 (1809).
- 9a. Graham, C. R., *Can. Chem. Processing*, 28, 56, 58, 59 (Jan., 1955).
10. Gregory, J. C., "The Important Works of Humphry Davy", London, Oxford Univ. Press (1930).
11. Haisley, V. L., *Ind. Eng. Chem.*, 43, No. 8, 1759-66 (1951).
- 11a. Hardie, D. W. F., *Ind. Chemist*, 30, 161-66 (1954).
12. Kirk, R. E. and Othmer, D. F., *Encyclopedia of Chemical Technology*, New York, Interscience (1951).
13. MacMullin, R. B., *Chem. Inds.*, 61, 42 (1947).
14. McKellar, A., *Publ. Dominion Astrophys., Observatory Victoria B. C.*, 1, 251 (1942).
15. Miller, R. R., in "Liquid Metals Handbook", Navexos P-733 (Rev.). Washington, D. C., Supt. of Documents (June, 1952).
16. Moltkehanen, I. J. and Eger, G., in Engelhardt, V., "Handbuch der Technischen Elektrochemie", 3, Leipzig, Akademische Verlag (1924).
17. Perkins, M., *Trans. Faraday Soc.*, 3, 205-19 (1908).
18. Regelsberger, F., "Chemische Technologie der Leichtmetalle", Leipzig, Verlag Otto Spamer (1926).
19. Richards, J. W., *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, 9, 355 (1906).
20. Rompp, H., "Chemie der Metalle", Stuttgart, Franckh'sche Verlag (1949).
21. Sittig, M., *Chemical Week*, 74, No. 26, 47-54 (1954).
- 21a. Sittig, M., *Chem. Products*, 18, No. 9, 331-34 (1955).
22. Smith, E. F., "Elements of Electrochemistry", Phila., John C. Winston Co. (1913).
23. Thieler, E., *Metallwirtschaft*, 8, 323 (1932).
24. Thorpe, J. F., "Dictionary of Applied Chemistry", Fourth Ed., X, London, Longmans, Green & Co. (1950).
- 24a. Weeks, M. E., "Discovery of the Elements", Easton, Pa., Mack Publishing Co. (1945).
25. Zabel, H. W., *Chem. Inds.*, 65, 714-16 (1949).

第2章 金屬鈉的制造法

金屬鈉可用多种方法从許多鈉的化合物中制备之。早期作业最常用的化合物是氢氧化鈉，而现代制造法则几乎完全以氯化鈉为基础。还原这些鈉盐制成金屬鈉的最为重要的方法，乃是热化学法（用碳或碳的化合物作还原剂）和电解还原法。

关于金屬鈉工业在1922年以前的发展情况，有巴茨佛尔德^{31, 32}的严正的評述。关于鈉工业从1855年到1920年之間的情况，在里格尔斯伯格的著作“輕金属化学工艺”²²¹一书中有所評述。其他的評述是貝克尔³⁴和莫尔特克翰森与埃格尔¹⁹⁴所作的。舍尔馬克²³¹評述了德国制鈉工业的情况。卡里尔¹⁶評述了金屬鈉制备法的早期历史。此外，阿齐利¹，評述了鈉和它的化合物的制备法。哈尔迪^{127a}評述了最近有关鈉的制造法。

热化学还原法

鈉可从若干鈉的化合物中的任何一种用高温还原法制成，如麦耶尔在格米林手册¹⁹³中所評述的。

碳酸鈉可用木炭或焦炭型的碳还原之，或用細鉄末、硫、鋁、鎂等作为还原剂。

鋁、鎂、鈣、氢化鈣、硅化鈣或碳化鈣在高温时都能将氯化鈉还原而成鈉。

細鉄末、硅鉄、碳化鈣、或焦炭因与熔化的氢氧化鈉作用而获得鈉。

据格米林所述，硅酸鈉、硫化鈉、硫酸鈉和氰化鈉在高温时也能因还原而生成鈉。

在高频感应电炉中，利用粒状石墨在高温时还原鈉的化合物而得鈉，曾为布雷克韦尔和特納³⁸所报道。

碳化鈣也曾被推荐作为还原剂²⁶⁴，将于下几节中充分討論之。

在工业中，虽然热还原法在1890年已經为电解制鈉法所代替；但是，仍有許多新的热还原法获得专利权；其中有沃尔夫兰²⁶⁹、派克²¹³和斯佩克特与韦布尔²⁴⁶等人的专利。

关于使用与电石炉相似的熔炉制鈉的电热还原法，許多研究工作也有成就，如考利斯^{58, 59, 60, 61}所討論的。

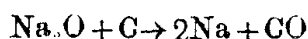
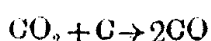
碳酸鈉制鈉法

据格米林¹⁹³和里格尔斯伯格²²¹的叙述，碳酸鈉可以用鋁粉还原而成金屬鈉。据夫兰德⁹⁸說，鉄也能作为还原剂。但是，鎂則不适宜作为还原碳酸鈉之用，因

为混和物加热时即发生爆炸事故^{193, 221}。

碳酸钠还原制钠法中，实际上重要的方法是利用碳作为还原剂。总的反应式如下：

$\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{C} \rightarrow 2\text{Na} + 3\text{CO}$ ($\Delta H_{298} = 231$ 卡/克·克分子) 这个反应据推测大约发生在三个阶段：



这种方法的一般做法，已经为格米林¹⁹³、巴茨弗尔德³²、夫兰德⁹⁸和里格尔斯伯格²²¹等人所阐述。据格米林¹⁹³、麦罗尔¹⁹²和骚佩²⁵¹所述，在加热时，为了避免熔化的碳酸钠与碳分离，于原料中加入白堊使之保持糊状。格米林还说¹⁹³，在反应器外面加热的方法可以避免，而代之以热的水煤气通过反应的混合物。

据格米林¹⁹³和麦纳尔¹⁹¹说，用钠碱灰与熔于铁水中的碳相接触，则引起还原作用从而生成钠。

如格米林¹⁹³、巴茨弗尔德³²和布雷克莫尔³⁷所说的，用木炭还原碳酸钠、氧化铁和氢氧化钙的混合物从而生成钠。据雅科布¹⁴⁶说，单独使用碳酸钠，也能以纯碳还原之而生成钠，纯碳是用可溶于碱的纤维素制备的。

斯万与肯达两人由于改进了用碳还原碳酸钠或氢氧化钠的方法，获得了英国的专利^{249, 250}。一个专利²⁴⁹提供了冷凝法，冷凝从熔化盐如氰化钠所生成的钠蒸气。另一专利²⁵⁰指出使用反应塔的方法，使白炽碳和熔化的氢氧化钠或碳酸钠在塔中发生反应。

沃拉-康德曾阐述了一种利用碳还原碳酸钠或氢氧化钠的制钠方法。这种方法是在减压之下进行的，所使用的真空泵装在成品冷凝器之后^{272, 273, 274}。这种方法的说明，如第2图所示。

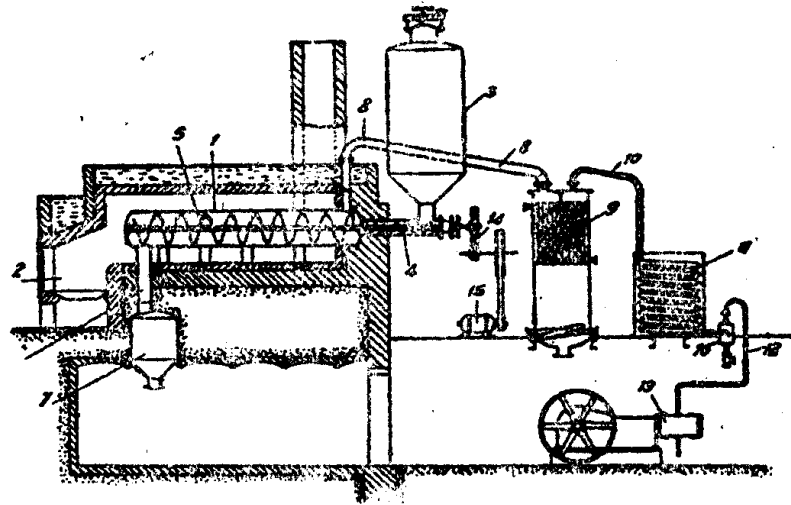
据拉西¹⁶⁴说，碳在1100°C度还原碳酸钠时，应将所得的钠蒸气立刻骤冷至700°C度以下。

利用磷铁 (Fe_2P) 作为还原碳酸钠的方法，是博韦⁴¹所阐述的。铁粉末、氧化铁颜料和正磷酸钠是这个反应的副产品。

迪维尔法 迪维尔制钠法曾为发明者所阐述^{80, 81}。混和硅酸钠、木炭和石灰，加热至高温，所生成的钠在铁器中冷凝之。由于高温处理，这种方法的效率低而且设备的寿命短。

然而迪维尔法毕竟使用了30年之久¹⁹⁸，同时钠的年产量达到5,000至6,000仟克。

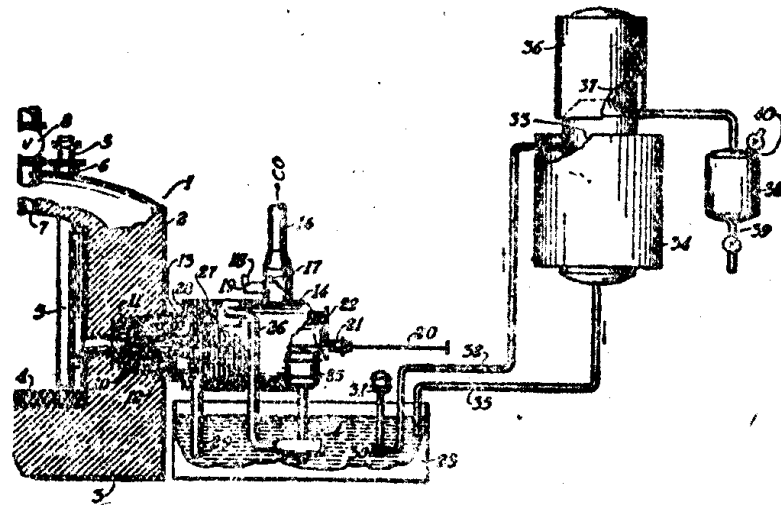
多伍法 多伍化学公司的麦科尼亚、麦费德和克尔克等人注册专利的方法¹⁷¹是利用蒸馏法，蒸馏熔于电弧炉中的碳和碳酸钠的混和物，从而制成钠。熔炉在1200°C温度下操作，所得的钠蒸气，用迅速冷却法在375°至400°C温度下，于含有



第2图 用碳还原钠化合物的沃拉-康德装置

1—反应器；2—炉膛；3—送料器；4—螺旋送料器；5—反应物螺旋运输器；6—反应残留物的出口管；7—反应残留物的贮藏器；8—碱金属的蒸气管；9—冷凝器；10—残留气体管；11—第二冷凝器；12—未凝气体管；13—真空泵；14—传动齿轮；15—电动机；16—液体接受器

钠5—15%的铅合金中冷凝之。然后将部分冷凝液陆续送至蒸馏器，在 600°C 温度下分馏出钠来。这种方法的说明，如第3图所示。



第3图 多伍热化学法的装置

1—电炉；2—坩堝；3—砖衬里；4—炉膛；5—电极；6—不漏气的压盖；7—固体装入口；8—旋转安全阀；9—膨胀孔；10—衬套；11—推枕；12—钢制加固圈；13—导管；14—骤冷室；15—熔化的铅流；16—气体排出口；17—气阀；18—控制器；19—计量系统；20—铰刀杆；21—压盖；22—凸缘盖；23—铅储蓄器；24—泵；25—电动机；26—绝热管；27—分配器；28—横槽；29—绝热排液管；30—泵；31—电动机；32—输送管；33—蒸馏器；34—炉子；35—排液管；36—冷却套管；37—铅的环形收集器；38—产品接受器；39—铅的出口；40—真空连接器

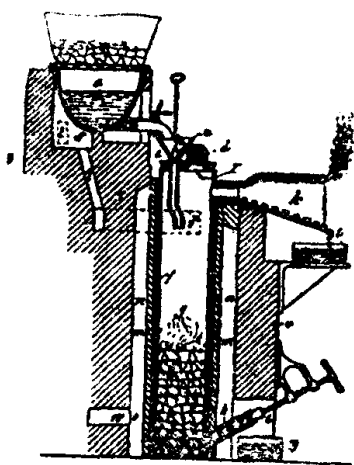
关于冷凝和蒸馏回收法的装置与技术，格里斯沃尔德和麦科尼加曾有进一步的阐述^{120, 121}。

奥特尔²¹¹曾讨论了关于蒸馏熔融的碳与碳酸钠混合物制钠法的问题。

按照迪留普^{81a}和迪留普与克诺克斯^{81b}的专利，从含有一氧化碳的混合气体中收回钠的方法，可以利用熔融的锡，与混合气体相接触而完成之。这两个专利都详细说明了用碳还原碳酸钠所生产出来的混和物的处理法。

氢氧化钠制钠法

以化学剂还原氢氧化钠从而制造金属钠的热还原法，已经为许多研究者所阐明。如尼托^{206, 207, 208}所阐明的一种制钠方法，将熔融的苛性钠滴流于焦炭或木炭之上。如第4图所示。索利斯²⁵²报导说，以预热的碳或其他还原剂接触预热的苛性钠，从而产生出钠的蒸气，然后冷凝之。他还说明了这个方法的装置²⁵³。



第4图 尼托还原法的装置

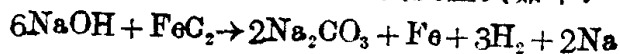
a—苛性钠储器；b—阀；c—斗式装料器；d—铁塞；e—盖子；f—甑式蒸馏器；g—煤；h—放出管；i—阀；k—蒸汽出口；l—钠储器；m—绝热套管；n—热烟道；o—热气的入口；p—烟道气体的出口；q—烟道气体的导管；r—烟道气体的导管；s—苛性钠的加热导管；t—至烟囱的通气口；u—装料活门；w—热气体；y—碳酸钠接收器

罗西特²²⁸概述了生产钠铝合金的方法，利用碳还原氢氧化钠，在铝的存在之下生成钠铝合金。

但是，对于热化学还原苛性钠的方法，具有更多的贡献的乃是卡斯特纳。

卡斯特纳(碳化铁)制钠法。十九世纪之末，哈密尔顿Y.卡斯特纳对于制铝发生了兴趣。据弗利克说当时铝的售价每磅约美金10元⁹⁶。

卡斯特纳首先解决了一个改进迪维尔法的方法，企图改进反应物碳酸钠和木炭之间的接触。他用氢氧化钠代替了碳酸钠，以铁和碳的混合物代替了单独使用碳的方法。这种改进方法的特点，在于使反应物之间有更好的接触，因而可能在较低的温度之下操作。其反应式如下：



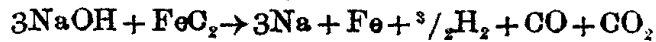
这种方法在1888年英国的奥尔德伯利进行了大规模的生产，制钠厂设在制铝厂附近，于是铝的生产由每磅美金10元降低到每磅5元。这个厂在两年间生产了100多吨的铝。

然后赫尔的电解制铝法出现了¹²⁴。几乎与此同时，赫奥尔特发明了一种电解法，用矾土制铝，因此金属钠的主要用途被排斥了。

但是，卡斯特纳继续进行制钠方法的改进工作。于1891年注册专利了一种使

用氢氧化鈉的电解法，这个方法是利用汗弗萊·大卫爵士首次离析出金属鈉的方法的一种改良方法。本章以后将有詳細的說明。

据格米林¹⁹³和里格尔斯伯格²²¹說，碳化鉄（以細鉄末与焦油加热至 1000°C（制成）还原氢氧化鈉而成鈉，按照下列反应式：



电化学公司 (Société D'Electro-Chimie) 的一个专利²⁴³也涉及了氢氧化鈉的热化学还原制鈉方法。

利用其他还原剂制鈉法 由氢氧化鈉制成金属鈉有許多还原剂可以利用。

碳化鈣可以单独使用以便还原氢氧化鈉，或还原氢氧化鈉与氯化鈉的混合物。苛性鈉必須干燥，以免因碳化鈣与湿气的作用而发生乙炔的爆炸。这种方法是巴茨弗德³⁰和沃尔弗兰²⁶⁸所闡明的。

如格米林所指出¹⁹³，氢化鈣可以利用作为还原剂。

碳可以利用作为还原剂，按下列反应式：



这个反应在紅热温度下进行。在白热温度之下，碳酸鈉亦可为碳所还原。这种方法是沃拉-康德²⁷¹及其他文献¹⁰中所叙述的。

巴茨弗德指出³²，用煤气或其他还原气体通过熔化的氢氧化鈉，能使鈉蒸馏出来。据格米林說¹⁹³，可以利用硅鉄作为还原剂。

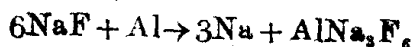
氯化鈉及其他卤化物制鈉法

氯化鈉可用热化学法以各种还原剂还原之。因此，可以用鋁在加热时还原 NaCl，但据米洛尔¹⁹²說这种方法的产量低。格米林說¹⁹³，氢化鈣或硅化鈣在高温下可以还原氯化鈉从而生产鈉。氯化鈉可以用硅金属和氧化鈣的混合物还原之，这是克罗尔¹⁶²报道的。

据格米林說¹⁹³，鎂在氢气中容易使氯化鈉还原而生成鈉。但是，据米洛尔指出¹⁹²，这种还原作用是不完全的。

氯化鈉与鋁和氢或鎢和氢热至高温则生成鋁酸鈉和 HCl，或鎢酸鈉和 HCl。这种鈉的化合物与碳加热至 1200 到 1300°C 温度时则还原而生成金属鈉^{193, 221}。

氯化鈉可用鋁还原而生成鈉，如果用鋁粉末，则这种反应可能发生爆炸。其反应式如下：



記述它的有巴茨弗德³²和斯佩克特²⁴⁴。斯佩克特与韦伯²⁴⁶也涉及了以鋁还原碱金属氟化物的情况。

利用碳化鈣的还原作用 碳化鈣在高温下可以还原氯化鈉而生产鈉。按照下列反应式：