

碱和碱的制造

高 鈺 編 著

科技卫生出版社

碱和碱的制造

高 銛 編 著

科技卫生出版社

內 容 提 要

本書首先敘述碱和碱的制造的意義、沿革，并總結了路布岡法以前的碱工業。其次分編敘述碳酸鈉(純碱)、碳酸氫鈉、氫氧化鈉(燒碱)、碳酸鉀和氫氧化鉀等的制造和应用。再次述及石灰在制碱工業中的应用，最后介紹合成氨工業的新發展以及電解法制碱的副產物氯。本書把碱的应用和碱的制造并重，可以供學習化工專業的学生以及化工技術人員作为参考用書。

碱 和 碱 的 制 造

編著者 高 鈞

科技卫生出版社出版

(上海南京西路2004号)

上海市书刊出版业营业許可証出093号

上海市印刷五厂印刷 新华书店上海发行所总經售

开本 787×1092 1/32 印張 8 3/4 字数 180,000

(原科技版印4,500册)

1959年1月新1版 1959年1月新1版第1次印刷

印数 1—6,000

統一書号: 13119·104

定价: (十二) 1.00 元

序

酸碱工業是一个龐大的工業系統，主要的酸和碱（可溶性鹼）以外，还包含有許多鹽类和化合物的制造。这个系統在旧路布蘭法时代，实是洋洋大观。到現在許多都已經各自独立，自成部門，但是这名称还是存在。它是近代化学工業的基礎。它所用的方法和裝置大多是近代各种化学工業制造中方法、裝置所由來。有一句俗話說“酸碱工業是化学工業之母”，一方面固然是說明一切化学工業离不了酸和碱，有了酸和碱方才可以衍生出別种化学工業；一方面也是告訴了我們，近代工業中，化学的方法和裝置大都是从酸碱工業發展而來。假設我們沒有了酸碱工業，想一想它的結果，許多的化学工業不能建立或存在，我們必然疑心到近代文化是不是能和今日一样的燦爛呢。至于說到人民的生活如何，國家的國防如何，我們也不必去細細推想了。

但是在國內酸碱工業本不甚發達，就是出版界上关于酸碱工業的著作不論是譯述或是編著，也不甚多。尤其是关于碱的寫作是不多。

在二十年前，曾經編述过兩個小篇“酸”和“鹼”。到現在來看，不但是过陈而且也是过簡，久已停刊。除了“酸”在解放后作了一些增补，出版过一次以外，“鹼”久未能問世。

在大家齐向科学進軍的时候，欣逢着百家爭鳴的鼓舞，振奋了我的精神，虽不成家，在酸碱制造也曾从事数十年，情不自禁，

利用了我业余时间，从事写作。费时将一年，集腋成裘，就得了这本“碱和碱的制造”。这个新篇和二十年前的旧著“鹼”似乎有些渊源。但是，篇幅和内容前后相差很大，实际上，是一个截然不同的两个写作。

本书有些材料，尤其是第二编采自 P. P. Hou: Manufacture of Soda 一书的更多。侯氏是中国的制碱专家，斯道的权威。由于这个部分的采译，使本书有了很大的充实。对于侯氏敬表谢忱。但歉疚得很，我是未告而采译，还望原谅。本书所附图表甚多，除若干是采自旧著以外，多数是新加的。制表作图以及誊写，能在短短期内竣功，不得不对童佑民同志和其他襄助我的人，在此深表谢忱。

关于文字和若干名词的校正，科学技术出版社对我的帮助很是不少。尤其在英制的换算上是更多，因本书中度量衡单位是英制和公制并见。这些英制数字，都有它实地来源。侯氏原著中是英制和公制互见，在其他外文文献中也是如此。不宜强加换算，使整数变为奇零，不成规矩，失却实际意义，但我国自废除英制以来，多不习惯，骤读之下，或觉不便。承科技出版社的帮助，一一换算，加以括弧，附于原列英制数字之后，使本书更为完备。

上述以外，本书对于许多习用符号都曾采用，例如 g 示克，l 示公升，mm 示毫米，cm 示厘米，ml 示毫升，pH 示酸碱度，mm Hg 示气压等等。一些更普通的都不曾加以说明，因为这不是一本启蒙的书。但是，比较专门或更少见的符号，在使用时都加了注解。

末了，还有一个用语问题，就是碱鹼鹼三字的問題，提出來

商討一下。

就中國文字來說，鹼字除本字以外，還有兩種寫法；一種寫作碱，碱說是鹼的俗寫；一種寫作鹺，鹺說是鹼的別體。因此，鹼字共有三形，實在只是一字。在1951年的“化學物質命名原則”上把 base 譯作鹺，鹺字弃而未用（後來一般把碱字解作可溶性鹼）。正因為鹼字在中國語文，是有一個固有的意義，指具有某些性質的物質。base 的意義和所指範圍遠過於鹼的固有意義。譬如說 NH_3 是一個鹺，很是順當。因為新字的意義和範圍，可以自由規定，不起混淆。但是在後來的訂正版，將鹼代了鹺，於是氣體的 NH_3 ， PH_3 都要說它們是鹼了。這樣和中國文字的本義相差未免太遠，易起混淆。還是1951年所採用的鹺字覺得更為便利，更為清楚。

在本書，主體所述正是可溶性的鹼類，而且也包含了碳酸鹽類，所以以碱命名，稱做“碱和碱的製造”。只是在第一編中，說明鹼鹺的時候依照1951年版採用了鹺字作 base 的譯語。私見以為更清楚，更便利，是否有當，讀者幸加指正。

高 鈺

1957年4月1日于上海

目 次

第一編 总說 碱是什么？

第一章 碱的通性	1
第一節 阿蘭尼阿斯氏的电离說(氫离子——氫氧离子系)	5
第二節 佛蘭克林-革尔曼-卡第氏的溶媒說	8
第三節 勃能斯突-罗萊氏的質子移轉說	9
第四節 留伊斯氏的电子对說	13
第二章 碱的名称和它的存在由來	15
第一節 碱的名称	15
第二節 碱的存在和由來	17

第二編 碳酸鈉和碳酸氫鈉

第一章 碳酸鈉	20
第一節 物理性質	21
第二節 化学性質	25
第二章 碳酸鈉工業的歷史回顧	27
第一節 碳酸鈉工業的歷史	27
第二節 路布蘭法碳酸鈉的制造	30
第三節 推陈出新的路布蘭法	31
第三章 索尔未法碳酸鈉的制造	34
第一節 索尔未法的化学原理	34
第二節 氨的作用	37
第三節 碳酸氫鈉生成反应的可逆性	39

第四節	碳酸鈉制造的主要工程	43
第五節	食鹽溶液的制备和精制	44
第六節	氨气的吸收和饱和	50
第七節	含氨鹽水的二氧化碳吸收	58
第八節	濾过和粗制碳酸氫鈉	69
第九節	碳酸氫鈉的焙煉	75
第十節	氨的收回和母液的处理	89
第十一節	氨碱法的工程全系	101
第十二節	其他类似方法	105
第十三節	碱工業的現在和將來	107
第四章	碳酸氫鈉和天然碱	109
第一節	天然碱的產出	109
第二節	碳酸氫鈉	110
第五章	碳酸鈉碳酸氫鈉的用途和包裝、貯藏	112
第一節	碳酸鈉和碳酸氫鈉的用途	112
第二節	碳酸鈉和碳酸氫鈉的包裝	113
第三節	碳酸鈉的貯藏和变質关系	114

第三編 氫氧化鈉

第一章	氫氧化鈉的性狀	118
第一節	物理性質	118
第二節	化学性質	122
第二章	化学法氫氧化鈉的制造	123
第一節	石灰法的原理	123
第二節	石灰法的裝置和操作	125
第三節	氧化鉄法的原理和制造	131
第四節	化学法在工業上的地位	132
第三章	电解法氫氧化鈉的制造	133

第一節	電解法的原理	133
第二節	食鹽的溶解和精制	140
第三節	鹽水的電解	141
第四節	電解槽的分類	146
第五節	汞極法	147
第六節	重力法	157
第七節	隔壁法	158
第八節	熔鹽法	172
第四章	氫氧化鈉的蒸發和加工	174
第一節	第一次蒸濃工程	174
第二節	第二次蒸濃工程	176
第三節	氫氧化鈉的精制	177
第五章	氫氧化鈉的用途	178

第四編 鉀 鹼

第一章	碳酸鉀	181
第一節	碳酸鉀的性狀	181
第二節	碳酸鉀的製造	183
第三節	碳酸鉀的用途和包裝	195
第二章	碳酸氫鉀	195
第一節	碳酸氫鉀的性狀	195
第二節	碳酸氫鉀的製造	196
第三章	氫氧化鉀	197
第一節	氫氧化鉀的性狀	197
第二節	氫氧化鉀的製造	199

第五編 石灰和消石灰

第一章	石灰	203
-----	----	-----

第一節 石灰的性質	203
第二節 石灰的製造	205
第二章 消石灰	216
第一節 消石灰的性質	216
第二節 消石灰的製造	220
第三章 石灰的用途	222

附 錄

附錄 I 氨和氫氧化銨	225
第一節 氨的性質	226
第二節 氨的溶解和氫氧化銨的性質	231
第三節 氨的用途	237
第四節 氨的處理和貯藏	241
第五節 副產氨	242
第六節 合成氨(一) 直接合成法	245
第七節 合成氨(二) 間接合成法	259
附錄 II 氯氣	262
第一節 氯氣的歷史	262
第二節 氯氣的性質	263
第三節 氯氣的制法	266
第四節 氯氣的用途	266

第一編 總說 碱是什么？

碱是什么？打开初中教科書一看，我們就可以得到它的定义，知道碱是鹼类中，能溶于水的一部分，也就是鹼类的一分子。碱、鹼和鹼都是类名。类名就是具有某一定性質的若干种物質的共同名称。反轉來說，这个某一定性質就是某类物質的通性。碱既是类名，我們要回答碱是什么，必須从通性來說明碱、鹼和鹼。進一步更要說明碳酸鈉是一个正鹽，为什么归它为碱，称做純碱而且是碱工業中的主要分子呢？（參照第二章第二節碱的名称）

第一章 碱的通性

碱具什么通性？要說明這個問題，必須牽涉到另外一类，在通性上似乎是对立的物質，就是所謂酸类。通常說酸鹼中和，好像酸能制鹼，鹼能制酸，有相反相尅的通性，也好像極為明了。其实一究內容并不是这样的簡單，为了說明，我們不妨追溯一下；酸和鹼的概念和分类在早期的古代化学者（即煉金術者，也就是西方的方士）似乎已經具有了这种的概念。他們把一类物質称它做酸。酸在英文是 acid，这字源出于拉丁語 acidus，即指其味酸如醋。把另一类物質称它做鹼，就是所謂 alkalies，源出于亞拉伯語 alqaliy，也就是指其滑膩如木灰之汁。这种概念当然

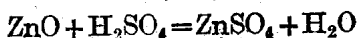
是粗略异常。直到十七世紀末，波义耳 (Robert Boyle) 氏將酸和鹼的性質分別集列，概括为通性。由他的說法，酸的通性是：(1)具酸味，(2)腐蝕 (溶解) 多数物質，(3)自硫化鹼类溶液，沉降硫黃，(4)轉變藍色的植物質 (石蕊紫) 以成紅色，(5)和鹼相遇，酸性就被尅而消失。鹼的通性是：(1)性如肥皂能去污，(2)溶解油类和硫磺，(3)由酸所轉變的紅色植物質被回轉散为藍色，(4)尅酸失性，不再为酸不再为鹼。这些概括的通性不免瑣碎，也失要領。但是，其中一点，所謂酸和鹼間互相消尅，兩者相遇兩皆失性，不再成酸，也不再成鹼，即普通称做中和的現象，当是酸和鹼兩者的通性的所在，这似乎很是扼要，却不曾深入。因为所謂中和，不过是兩者間的互相作用罢了，真正能說明了酸所以成为酸，鹼所以成为鹼的，要算拉瓦錫 (Lavoisier) 氏。由他的說法，酸是非金屬元素的氧化物，鹼是金屬元素的氧化物，鹽是金屬元素和非金屬元素氧化物的重合体。这个說法虽已透过了表面的所謂相尅的通性，深入了一層，却包含了一个很大的錯誤。因为他把氧素看做了是酸的必要成分，竟使人誤信氯不是一种元素，而是一个氧化物。直到达威 (Humphry Davy) 才証明氯是一种元素，并不含氧，而且知道氧不是酸的必要成分。这才糾正了这个錯誤，推測到酸所以为酸，主要的關鍵在于氫的存在。到利比喜 (Vön Liebig) 氏，方才确实指出氫是酸的必要成分，而下了一个定义說酸是一种含有氫素的物質，而且这个氫素是一个可由金屬元素來置換的氫素。置換以後的生成物就是鹽。这个最初定义，在現在看來，还是和事实相符。从此以后，虽則还有許多的說法，我們可以說都不过是这个定义的引伸，或是展开罢了。

酸的必要成分既然是氢。从这一点我们可以求得鹼所以为鹼了。拉瓦錫氏已經說明，鹼是金屬元素的氧化物了。正是如此，它們和酸作用时生成了鹽和水，酸就隨而失性。这种氧化物称为鹼性氧化物。如果这个氧化物是能溶于水的时候，它就和水作用生成了可溶性氢氧化物。这可溶性氢氧化物是可溶性的鹼，也就是碱了。例如氧化鈉溶到水中就起下述反应而成为氢氧化鈉。



如果所用的水对于 Na_2O 是过量的时候，就成为氢氧化鈉的溶液了。

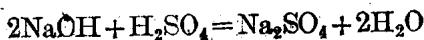
像这样的氧化物为数很多，重要的有氧化鉀、氧化鈣，还有許多是不溶于水的，例如氧化銅、氧化鋅，同样是鹼性氧化物。它們虽不能溶到水里，生成氢氧化物，却仍然是鹼。说到这里我們对于鹼須稍加說明，鹼的定义是一种物質和酸作用能生成鹽和水的，例如氧化鋅。它和硫酸作用的时候，就生成硫酸鋅和水，如下列方程式所示：



不但是氧化物，氢氧化物也是这样，例如氢氧化鎂。它和酸作用后，也生成水和鹽，如下列方程式所示：



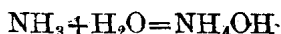
氢氧化鈉亦是一样，如下列方程式所示：



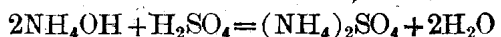
这些氢氧化物就是鹼。因为 NaOH 是能溶于水，是可溶性的鹼，也就是碱了。这些自然都是包括在鹼的里面的。

这里还有原子团，作用正如一个金屬元素的鹼，它是由氮溶

于水,和水作用生成一种氢氧化物时,氮自三价升为五价所形成的基。如下列方程所示:

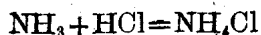


它和酸作用生成铵盐和水,如下列方程式所示:



因此,氢氧化铵正如氢氧化钠一样,是一种可溶性的碱,也就是一个碱了。

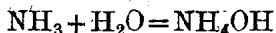
除了上述的氢氧化物以外,有些元素集团正像一个金属元素,例如氨(NH_3)、羟基氨(NH_2OH)、三氯化磷(PH_3)等,虽则它们化合的时候生成的是添加物,而不生成水,我们也称它们是碱。举个例来说,氨和氢氯酸直接化合,也生成盐,如下列方程式所示:



这样一来,在这些定义中不免有些矛盾。酸的氢并不曾被置换,却生成了盐。碱的定义原义是盐基(base),正是说它是盐的基础(base of a salt)。金属和金属氧化物是它所包含的内容,现在不能不有所更改而加以扩张了。它的包含内容应当是下列五项:(1)起接受质子作用的分子、离子和其他物质,(2)在溶液中电离时,生成氢氧离子的任何物质,(3)能中和酸类而生成盐,使转红了的石蕊色素转变为原色或蓝色的任何物质,(4)能将酸中氢原子置换,或是含有氢氧根和酸中氢原子结合生成盐 and 水的任何物质,(5)含有三价氮,能直接和酸接合,生成盐而自身转成五价氮的物质。

上述的 NH_3 的转成 NH_4Cl , 就是由三价转成了五价,所以 NH_3 的自身就是一个盐基。即使是氨水,也是氨溶于水而成的

氢氧化铵，它的生成也是和氧化钠的溶解或氢氧化钠的溶解生成物有所不同。

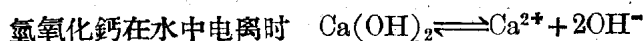
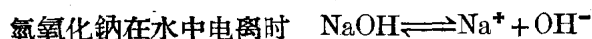
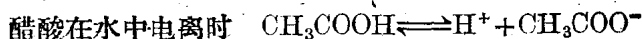
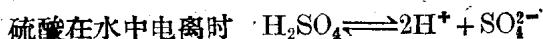
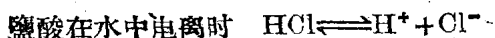


是一个盐基，也是一个碱了。对于酸、碱的各种说法，现在介绍在下面。

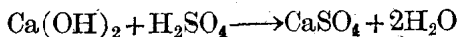
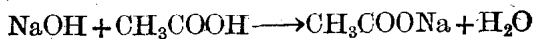
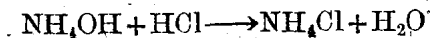
第一節 阿蘭尼阿斯氏的电离說

(氢离子——氢氧离子系)

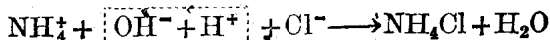
根据阿蘭尼阿斯 (arrhenius) 氏的说法，酸是一种在水中能放出氢离子的物质，碱是一种在水中能放出氢氧离子的物质。所谓中和只是这两种离子的结合而生成水 ($\text{H}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$) 罢了。举几个例子来说明。

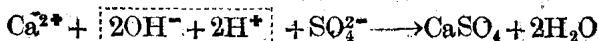


任取一种酸和碱来中和时

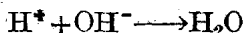


将这三个反应用阿氏的中和说来表示：





在这三个方程式中共同的反应是：

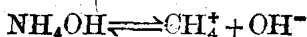


因为水的电离度很小，几乎没有离子，所以是中性。呈现酸性的 H^+ 离子和呈现碱性的 OH^- 离子，一旦结合以后成了一个不解离的 H_2O ，原来各有的酸性和碱性都因消失，溶液成了中性。因此也可以说中和就是水的形成。如果混合的酸和碱的量适合分子对分子的比（或是当量比），混合而得的溶液一定是中性，对于石蕊色质不起变色作用。煮干了以后一定得一种中性的盐，再不会有盐酸（氢氯酸）、硫酸或其他的酸，也不会有氢氧化钠或其他的碱类。

由此可知电离说很能说明酸碱的由来，而且也说明了中和反应是怎样的构成。不但这样，强酸强碱相中和的时候，发生一定热量的现象久不得解，现在也可以明白。酸碱强度例如醋酸和氢氧化铵也可以用电离强度来表示：



$$K_A = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$



$$K_A = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

在纯粹的水中，氢离子和氢氧离子的浓度是每1公升中含有 1×10^{-7} 克分子的 H^+ 和 OH^- 。这时候是中性。以此为准，所谓酸性溶液它的氢离子的浓度 $[\text{H}^+]$ 一定是大于 1×10^{-7} ，而氢氧离子的浓度 $[\text{OH}^-]$ 一定是小于 1×10^{-7} 。反过来说，一个碱

性溶液氢离子的浓度 $[H^+]$ 是小于 1×10^{-7} ，而氢氧离子的浓度 $[OH^-]$ 却大于 1×10^{-7} 。举一个例来说：强酸的 0.1N 溶液中 $[H^+] = 0.1$ 克分子(每公升)，而 $[OH^-] = 0.000,000,000,000,1$ 克分子(每公升)。反轉來在强碱中， $[H^+] = 0.000,000,000,000,1$ 克分子(每公升)，但是 $[OH^-] = 0.1$ 分子(每公升)。

我們看了这些数字就可以对于酸碱强度应如何表示了。梭能生(Sørensen)氏提出一个方法，用离子浓度逆数的反数来表示：

$$pH = \log \frac{1}{[H^+]} \quad pOH = \log \frac{1}{[OH^-]}$$

在 25°C 的水中， $[H^+][OH^-] = 1 \times 10^{-14}$ ，于是 $[H^+] = 1 \times 10^{-14} / [OH^-]$ 或是 $[OH^-] = 1 \times 10^{-14} / [H^+]$ 。因为 $pH + pOH = 14$ ，所以溶液的酸碱度我們可用 pH 或是 pOH 來作量的表示。在强酸的 0.1N 溶液， $pH = 1$ 而 $pOH = 13$ ，在中性溶液， $pH = 7$ 而 $pOH = 7$ ，在强碱的 0.1N 溶液中， $pH = 13$ 而 $pOH = 1$ 。

以上所述就是梭能生氏所創的 pH 系，現在已經很廣泛使用了。但是常常有点濫用，我們須知道只有 25°C 的水溶液方才是正确。嚴格的說这是和活度(activity)或热力的有效濃度(thermodynamic concentration)有关的。我們不能說一个醇溶液或其他非水溶液的 pH 值。第一因為我們現在沒有确切的量的数据來做我們表示的基礎，第二縱然我們有了这种数据，从量的來說，决不会和在水溶液中一样，有同一的意义内容。一种溶液，水为溶媒时 $[H^+] = 1 \times 10^{-7}$ 是一个中性溶液，換了一个溶媒可以成为很强的酸性。在另一种溶媒中，又可以是很强的