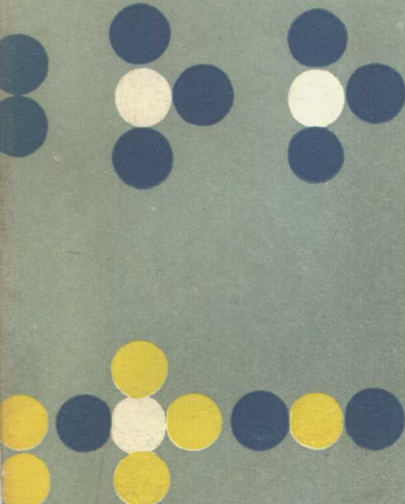




酸

和

碱

侯德榜
胡先庚

著



科学出版社

酸 和 碱

侯德榜 胡先庚 著

科 学 出 版 社

1 9 8 0

内 容 简 介

本书着重介绍了硫酸、硝酸、磷酸、盐酸和烧碱、纯碱、洁碱等四酸三碱的历史沿革,生产设备的发展,制备的原理及今后发展的趋势,是一本介绍化学基础知识的中级科普读物。

本书原名《四酸三碱》,曾于1966年出版,现经作者作了较大修改,增加了工艺生产流程,并简要介绍了有机酸和有机碱,收入《化学知识丛书》重新出版。可供从事化学化工行业的读者和具有中等文化水平的广大读者阅读参考。

酸 和 碱

侯德榜 胡先庚 著

*

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街137号

中 国 科 学 院 印 刷 厂 印 刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1980年8月第一版 开本:787×1092 1/32

1980年8月第一次印刷 印张:7 3/8

印数:0001—18,900 字数:141,000

统一书号:13031·1295

本社书号:1798·13—4

定 价: 0.60 元

前 言

我国的化学工业，解放以前基础十分薄弱。在无机化学工业中，酸、碱、化肥、无机盐只有少数品种的生产，产量既小，技术又复落后。而有机化学工业更无基础，基本尚属空白。解放二十多年来，在党和政府的正确领导下，我国化学工业突飞猛进，一日千里，如今已奠定现代化学工业的坚实基础，化工产品大多能逐渐满足各部门的需要。特别是作为化学工业基石的酸、碱工业，发展尤为显著，正在步入世界先进行列。

化学工业有两重性：既生产工农业所需的生产资料，提供成千上万种化工原料；又创造多种多样的吃、穿、用产品，大大丰富了人们的生活。特别是近几十年出现的合成材料，更是日新月异，琳琅满目，为广大人民群众所欢迎。

但是，上述两类产品的生产，都不能离开基本化学工业，而酸、碱又是基本的基本。这本小册子主要介绍四酸（硫酸、硝酸、磷酸、盐酸）、三碱（烧碱、纯碱、洁碱），同时，也介绍了有机酸和有机碱。

人类总是不断进步，技术总是不断向前。为达到进入科学自由王国的目的，群众性的科学普及工作，日益显得重要。“下里巴人”，群起而和之。有了一个范围广大的普及基础，群众的科学水平随之提高，自然有助于谱出科学上的“阳春白

雪”了。历年来，在党和政府的关怀下，我国出版了一些科技普及读物。作者同胡先庚同志在文化大革命前所写《四酸三碱》一书，虽也是为此目的而命笔的，但系尝试，恐距要求甚远。且事隔多年，化工科学技术发展日新，国内外情况变化很大，都需要更新。加之近来各方面同志们的敦促、鼓励，更感责无旁贷。今按原来轮廓，大量增删，从新写成此书。

本书以介绍基本知识为着眼点，着重讲清楚科学道理，对生产沿革、原料、方法、产品品种、性质、用途，以及综合利用、劳动卫生、国外发展动态、生产水平等情况，也有概略介绍，而对生产过程和操作技术的细节，则不讲或少讲。不妥之处，希读者指正！

侯德榜识于北京

1973 年

目 录

前言.....	侯德榜	v
一 概说.....		1
从基本化学工业谈起		1
什么是酸		4
什么是碱		12
二 工业之母的硫酸.....		19
硫酸简介		19
来源广泛的制硫酸原料		25
制酸方法种种		30
从硫酸的性质谈它的用途		45
综合利用与环境保护		53
环顾世界硫酸生产的发展趋势		61
三 从强水到硝酸.....		63
“硝氏”的一家		63
硝酸生产的演变		69
氨和稀硝酸		72
合成氨的由来		73
直接法生产浓硝酸		82
怎样从稀硝酸制取浓硝酸		86
斩黄龙净化尾气		88
硝酸铵和硝基炸药		92
火箭技术中的硝酸		94

四 渐露头角的磷酸.....	97
磷和磷化物	97
无机工业的重要一员	100
磷的含氧酸	101
磷酸的制取	104
肥料中的磷	115
农药中的磷	118
为生活服务的磷化合物	124
工业战线上的磷酸盐和磷酸酯	126
五 有机酸.....	132
有机酸的来龙去脉	132
羧酸、脂肪酸和肥皂	134
几种重要的有机酸	139
生命线上的氨基酸	144
六 烧碱和盐酸.....	150
浸活电化工业	150
氯碱工业	151
电解与隔膜电解槽	154
生产高纯度烧碱的水银法	159
烧碱的用途	163
喧宾夺主的氯	167
世界氯碱生产的趋向	173
盐酸及其用途	175
几种生产盐酸的方法	180
七 纯碱和洁碱.....	184
天然碱	185
路布兰法制碱	186
氨碱法的兴起	188

我国的纯碱工业	193
用芒硝制纯碱、硫酸和硫酸铵	198
纯碱的性质和用途	200
国外纯碱工业概貌	204
纯碱工业生产中的综合利用问题	207
洁碱	209
八 有机碱.....	213
茶叶水浇花的科学	213
烧鱼怎么才不腥	214
从提出吗啡谈起	215
没有走完的路	215
存在和分布	218
几种常见的有机碱	219
后记.....	226

一 概 说

从基本化学工业谈起

近代化学工业的发展,为时才二、三百年。尽管经历的时间不长,但当代的化学工业已是一棵叶茂枝荣的庞然大树了;而且 1970 至 1974 年间化学工业在各工业部门中是发展速度最快的一个部门^①。追溯这个发展过程的来龙去脉,必然归结到无机化学工业这个起点上,而后者却又与古老的炼丹术有不解之缘。我国的炼丹术,据可靠记载,于公元前四世纪的战国时代就已兴起。公元前一世纪司马迁著的《史记》里,列举了一些从事炼丹的人物。秦始皇统一六国之后(公元前 221 年),陆续派遣童男童女数千人入海求仙,还使人谋求长生不老之药,可算是我国倡导炼丹术的先驱。当时的炼丹术,旨在炼制长生不老药,同后世的科学发展,没有必然的因果关系,但现在看来,这种方术,实际上是先期无机化学工业的萌芽。那时的炼丹术士接触到的无机化合物有几十种,只是不知道何者是纯粹物质,何者是混合物,更不论其间的区别所在了。

① 这一时期世界整个工业的年平均增长率为 6.2%,其中电力工业增长率为 6.8%,机械工业增长率为 7.4%,化学工业增长率则达 7.8%。

他们在实际工作中曾运用到“升华”^①这一化学过程，揭露了把铅加入铜锡合金中能铸造各种青铜的秘密，发现了汞与某些物质作用有形成汞齐（即汞合金）的性质，学会了用化学方法使铅变成妇女擦脸用的白粉，认识了铁与铜盐能进行金属置换等作用。不容讳言，炼丹术对后来逐渐形成的无机化学工业是有重大贡献的。当然，近代无机化学工业的肇始，只是在十八世纪路布兰发明制碱法以后才开拓出一条新路的。

由于在无机化学工业各个领域的生产过程中，几乎处处都离不开酸、碱，所以没有酸、碱的生产，无机化学工业就成为空中楼阁。

此外，酸和碱之间反应生成各式各样的盐^②，而且有些盐本身就是碱、肥料或农药，有着非常重要的意义，故酸、碱、盐的生产构成无机化学工业的主体，起着主导作用。因而，习惯上把这三类产品的生产，视作基本化学工业的主要内容。虽然做化学肥料使用的也有大量的无机盐，但一般不把化学肥料归入无机化学工业的范围内。原因有二：一是它们在国民经济中有其独特意义；二是它们的产量很大，已自成一生产系统，因而把它们分了出去，单独成为肥料工业。现在我们对无机化学工业的理解，主要是指酸、碱和无机盐，且前两者更为

① 固态物质不经液态直接转变为气态的现象。

② 这个“盐”指广义的盐，即无机盐。它不仅包括日常生活用的咸盐，而且泛指一切由酸碱发生中和反应所得的主要产物。这类产品，名目繁多，用途各异。如碳酸钠（ Na_2CO_3 ）是盐，性质却是碱；硝酸铵（ NH_4NO_3 ）是盐，却是一种优良的氮肥；硫酸铜（ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，俗名胆矾或蓝矾）也是盐，可用作农药。

主要。

酸、碱不仅在无机化学工业中是不可或离的,它们在有机化学工业中也是非常重要的反应剂或原材料,且消耗量很大。近年来,由于综合利用的结果,有机化学工业也生产酸、碱之类的无机产品。如日本每年从石油炼厂回收的硫磺就达几十万吨,并利用此项原料建起日产千吨的大型硫酸装置。苏联在一段时期内,硫酸生产能力的增长,有四分之一是建筑在石油加工和石油化工副产上面。硫酸和有机工业之间千丝万缕的联系,由此可见一斑了。传统的概念,都以一个国家酸、碱的产量,作为衡量其整个化学工业的准绳。且一些国家自1963年以来硫酸生产的发展,始终与整个化学工业大体保持一定不变的比例关系。以美国为例,若将其1963年整个化学工业和硫酸的产值均按100计,到1966年分别增至129和

硫酸生产与整个化学工业的相对发展速度对比示例
(以1963年为100)

		1963 年	1964 年	1965 年	1966 年	1967 年	1968 年	1969 年
美国	硫酸	100	109.5	118.5	132	130	136	140
	化学工业	100	107	116	129	137	149	155
苏联	硫酸	100	111	124	138	141	148	155
	化学工业	100	106	115	123	130	137	144
日本	硫酸	100	108	113	121	126	191	缺
	化学工业	100	104	122	140	165	127	134
德意志联邦共和国	硫酸	100	108	113	116	114	127	134
	化学工业	100	113	125	135	147	172	180

132; 到 1969 年又分别增至 155 和 140, 颇为接近。在上面的表中我们已把几个国家在这段时期内的这一关系列出。

步入七十年代以来, 世界的有机化学工业, 特别是石油化学工业突飞猛进, 使上述关系略有变化, 但仍相差不大。当代对于化学工业的衡量标准, 倾向于乙烯了。因为从乙烯的产量可以推定一个国家有机化学工业乃至整个化学工业的水平。

什 么 是 酸

什么是酸? 也许有人回答说: “酸”就是有酸味的物质。这种说法大致对, 但不确切。大多数酸的稀溶液都有酸味。比如我们吃的醋, 那是醋酸的水溶液, 含醋酸 3—5%, 有酸味; 柠檬因含有柠檬酸, 所以酸味甚浓; 很多种水果带有酸味, 那是果酸赋予的。果酸进入人的胃液, 促进食物消化, 有益于生理作用。可是一般的胃病患者, 胃液里酸性过大, 都要服用碱性药物, 如碳酸氢钠(俗称小苏打)以中和胃酸。但是, 强的酸, 如硫酸、硝酸、浓盐酸、浓磷酸, 切不可一尝, 有被烧伤危险! 某些病人, 胃液碱性过大, 极稀的盐酸可供内服药用, 但用法须遵医嘱。

但是, 酸岂止有酸味的, 也有苦的酸, 如苦味酸; 甜的酸, 如甘氨酸; 臭的酸, 如石炭酸, 等等。所以, 不能全以味道或嗅觉来判别是不是酸。

另外一些说法: 酸是抵消碱性的物质; 酸是能使植物的

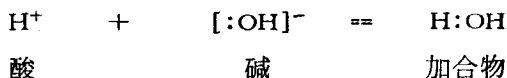
有色体改变颜色的物质等等，也不是严格的定义。判别酸碱的理论有种种，如酸碱的水-离子论、溶剂论、质子论、电子论，以及硬酸、硬碱与软酸、软碱原理，各有其科学根据。对于酸碱的认识，有一个逐渐发展的过程的。阿仑尼乌斯早在 1887 年根据电离学说提出的理论认为，凡是在水中能电离而产生氢离子的物质都是酸，而在水中能产生氢氧离子的物质则是碱。这种定义，非常适用于反应在水溶液里进行的情况。但有机化合物所进行的反应往往不是在水溶液里，这时怎样去鉴别它们是酸还是碱呢？可见这种理论有局限性，适用范围不广。1922—1923 年间，布朗斯特和劳莱对酸和碱的认识又有新的创见——这就是酸碱质子论的来源。他们认为，凡能给出一个或几个质子(H^+)的物质，不论其为分子也好、离子也好，都可以叫做酸；而碱呢？碱则是能与一个或几个质子结合的任何物质。显然这里的酸，指的是一切电子给予体，碱则为一切电子接受体。这种理论，不仅适用于水溶液，也适用于不是以水为溶剂的体系，甚至非水体系和无溶剂体系。

按照这种说法，不仅盐酸 HCl 是酸，就连铵离子 NH_4^+ 、磷酸二氢离子 $H_2PO_4^-$ 也是酸了，因为它们都能给出质子(H^+)；而诸如氨 NH_3 、氢氧化钠 $NaOH$ 、磷酸一氢离子 HPO_4^- 、碳酸根离子 CO_3^{2-} 、醋酸根离子 CH_3COO^- 等则都是碱了。

根据传统的酸碱定义，离子是不能称为酸或碱的。所以酸碱质子论的确是一个崭新概念。

差不多在布朗斯特理论问世的同时，1923 年路易斯又提

出了一个新理论——以电子转移为基础的电子论。这是一种定义更为广泛的酸碱理论。路易斯认为：凡是能给出“电子对”（即未共用的电子对，式中用：表示）的分子、离子，甚至原子团，都可以叫做碱；而能接受“电子对”的分子、离子或原子团则都叫酸。例如，水的分子式是 H_2O ，可以写成 $\text{H}:\text{OH}$ 的形式。也可以把它看成是由电子对接受体 H^+ 和电子对给予体 $[:\text{OH}]^-$ 两部分组成，前一部分 H^+ 是酸，后一部分 $[:\text{OH}]^-$ 便是碱了。水是酸碱反应生成的加合物（或称络合物），其中既包括有酸又包括有碱，反应式如下：



（电子对接受体） （电子对给予体） （酸碱络合物）

同理，盐酸 HCl 中的 H^+ 是酸， Cl^- 便是碱；氢氧化钠 NaOH 中的 Na^+ 是酸， OH^- 则是碱。

从这个理论出发，凡是金属离子都是酸，而能与金属离子相结合的（不管是阴离子或是中性分子）都是碱。这种理论的最大优点，还在于能用它来解释有机化合物。

对于路易斯理论所谓的酸碱，不用强弱的概念去区分它们，即不称强酸、弱酸之类，而是用软硬作标准来区别，因而就有硬酸、软酸（或硬碱、软碱）的说法。对于它们的理解，可以大致这样说：

硬酸——酸中接受电子对的原子（正电荷多），对外层电子的吸引力很强，不易失去电子。如 H^+ 、 Na^+ 等属于硬酸。

软酸——酸中接受电子对的原子（正电荷少或不带电荷），

对外层电子的吸引力弱,它具有易失去的电子。如 Cu^+ 、 Ag^+ 和金属原子等都是软酸。

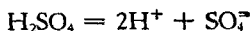
硬碱——碱中给出电子的原子(电负性小,不易被氧化),对外层电子的吸引力强。如 H_2O 、 OH^- 、 N_2 等都是硬碱。

软碱——碱中给出电子的原子(电负性小,易失去电子),对外层电子的吸引力弱。如 I^- 、 S^{2-} 、 CO 等都是软碱。

在化学上,检验酸的最简便的方法是使用酸碱指示剂。指示剂是一类独特的物质,它们遇到酸或酸性物质、遇到碱或碱性物质都会发生颜色变化,只是因所用指示剂的不同,所得颜色各异。酸碱指示剂的种类很多,最常使用的如酚酞、甲基橙。前者在酸中不变颜色(无色),后者由橙变红。

酸的分子在组成上很相似,都含有一个或几个氢原子和酸根。什么叫“酸根”呢?即在酸的分子里,除氢原子外,一般还含有非金属原子和氧原子形成的原子团(也有不含氧只含非金属原子的),这部分原子或原子团叫做“酸根”。可见,从分子组成上能够辨别一个物质是不是酸。

为了进一步剖析酸的特性,还要介绍“电离”的概念。所谓“电离”,就是一种物质的分子,在水溶液里分离成阳离子和阴离子的过程。电离后溶液能够导电。酸在水溶液里都能电离,产生氢离子(H^+)和酸根离子。例如硫酸(H_2SO_4)电离成氢离子和硫酸根离子(SO_4^{2-});盐酸 HCl 电离成氢离子和氯离子(Cl^- , 即盐酸根离子):



上述硫酸电离出的阳离子是氢离子,阴离子是硫酸根离子。氢离子右上角那个“+”号,是阳离子的标记符号。一个加号表示那离子是一价^①的阳离子,两个加号则表示两价。硫酸根离子是由非金属硫原子和氧原子组成,它右上角的两个减号“=”表示是两价的阴离子。为了书写方便起见,也把两价阳离子写作 $2+$,两价阴离子写成 $2-$ 之类。同理,盐酸电离所得的盐酸根离子就是一价阴离子了。几价的阴离子,能与几价的阳离子相化合,数字总是相同的,即一价的阴离子能和一价的阳离子或一个氢离子相化合。可见,酸根的化合价等于它所结合的氢原子数,并且总是负的化合价。因此,我们说硫酸根的化合价是负二价,盐酸根的化合价是负一价。

酸根的化合价和分子式是密切相关的,知道其中一个便可说出第二个来。盐酸根是负一价的,必与一个氢原子化合,它的分子式自然是 HCl ; 不难理解,硫酸的分子式为什么要写成 H_2SO_4 。下面是几种重要的酸的分子式及其酸根和化合价:

名称	分子式	酸根	化合价
盐酸	HCl	Cl	-1
硝酸	HNO_3	NO_3	-1
硫酸	H_2SO_4	SO_4	-2
碳酸	H_2CO_3	CO_3	-2
硅酸	H_2SiO_3	SiO_3	-2
磷酸	H_3PO_4	PO_4	-3

① 价,即化合价或原子价。表示各种元素互相化合的数目。通常把氢的化合价定为1,以此作为标准。能与一个氢原子化合(或置换)的元素,称为一价的;能与两个氢原子化合的元素,其化合价就是二价的,如此等等。

究竟酸的特征是什么呢？

根据上面对硫酸和盐酸电离情况的讨论，可以得出这样的结论：由氢原子和酸根组成的化合物叫做酸。也就是说，凡酸必含氢，而且酸一定能电离，生成的阳离子全都是氢离子。如果阳离子不完全是氢离子的，也不叫酸。例如，磷酸氢二钠 Na_2HPO_4 这个化合物，如果从组成上看，它既含氢原子，又具有酸根（磷酸根， PO_4^{3-} ），似乎象酸。但它电离时形成的阳离子，不单是氢离子，还有钠离子，不符合上述“阳离子完全是氢离子”这个条件，所以不是酸。

电离生成氢离子数目的多寡，是我们判别酸性强弱的标准。生成氢离子数目多的是强酸，如盐酸、硝酸、硫酸之类；少的是弱酸，如醋酸、碳酸之类。可见，当浓度相同时在水溶液里产生氢离子的多少，即电离度的大小，就是衡量强酸和弱酸的准绳。

根据酸根的化合价，可把酸分为一元酸或一价酸（如盐酸、硝酸）、二元酸或二价酸（如硫酸、亚硫酸）、三元酸或三价酸（如磷酸）等等。又按酸组成中是否含氧，把酸分为含氧酸（如硝酸、硫酸）与无氧酸（如盐酸）。含氧酸的名称，很好叫出来，只要看看氢氧两元素外第三种元素（称为成酸元素）是什么，就叫什么酸，如 H_2SO_4 叫硫酸， H_3PO_4 叫磷酸。这里也有个别例外，即 HNO_3 不叫氮酸，而叫硝酸。这是有其历史原因的，因为硝酸最初由硝石（硝酸盐）制成，中文沿袭原料之名而称硝酸，但外文里仍称氮酸。