

萬有文庫

第一集一千種

王雲五主編

齋

高 銛 著

商務印書館發行



齡

著 銛 高

書 叢 小 學 工

編主五雲王
庫文有萬
種千一集一第

鹵

著 銑 高

路 南 河 海 上
五 雲 王 人 行 發

路 南 河 海 上
館 書 印 務 商 所 刷 印

埠 各 及 海 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

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
-----	-----------	----

第三章 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

第四章 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

第五章 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	氮氧化鋅·····	九五
-----	-----------	----

第一節	氮氧化鋅之性質·····	九五
-----	--------------	----

第二節	氮氧化鋅之製造·····	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，皆有復分解之傾向，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。自近世路布蘭法及礆鹼法發明以後，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. T. 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. Claproté) 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 *soda*，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，卽石灰與氫氧化鈣是也。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。氫氧化鈣可由硃精溶於水中而得。在昔煤乾餾工業未興以前，則以氯化鈣爲重要原料，加石灰蒸凝而得之。氫氧化鈣雖爲弱鹼，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 CO_3^{2-} ，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（Dize）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。論理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，鹼卽不克盛製。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。

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，氫氧化銦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。

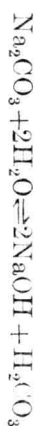


此石蕊溶液之加入，能指示溶液中之有無游離之 OH^- 離子，或其溶液中是否有過剩之酸鹼，

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) 及溶解指示劑 (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 碳酸鈉

第一節 性質

物理性質 尋常之結晶碳酸鈉，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，即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，此貯藏碳酸鈉者不可不知也。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；乾之即得一水物。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 (Crystalline 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、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

然者，溫度上昇，在水中之碳酸鈉，轉爲二分子水之碳酸鈉之故也。

化學性質

碳酸鈉溶於水中即起解離作用，在稀薄液中則甚完全，即碳酸鈉在水溶液中解

離爲 Na^+ 與 CO_3^{--} ， $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Na}^+ + \text{CO}_3^{--}$ ；同時水自身亦能稍自解離，爲 H^+ 與 OH^- ，

$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ ；解離所得之 CO_3^{--} 與 H^+ 相合而成碳酸。碳酸爲弱酸，解離甚弱，故多數之 H^+

結合爲未解離之碳酸，水之分子因而更進解離，直至 $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{--}$ 之平衡成立爲止。因此水

中之 H^+ 多數爲此平衡所消費；水中乃具有多數之鈉離子，與 OH^- 離子而現鹼性。以式示之如左。

由此式觀察，即可知碳酸鈉之水溶液，其作用有如氫氧化鈉之溶液，

而碳酸爲不甚解離之弱酸，故作用不顯。故碳酸鈉雖中式鹽，而全具鹼性，

能轉石蕊試液之赤色爲藍，正如氫氧化鈉之溶液，有過量之 OH^- 離子。如

以鹽酸及其他之強酸加入，則強酸之解離度大，酸中之 H^+ 即與 OH^- 相

合而成水。 CO_3^{--} 離子與 Cl^- 離子乃爭就 Na^+ 離子。然碳酸弱於鹽酸，故炭

酸不復能解離，而分裂爲水與二氧化碳，不能多含於水中，而自液面逸出，

