

書叢小學工

鹼

著 銛 高

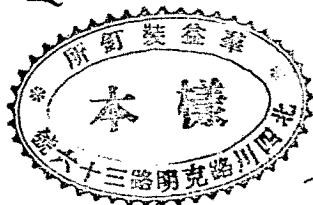
行發館書印務商

6613  
—  
0082

釘彈 628

標彈 628

頁數 62



23  
2  
20

MG  
TQ114  
2

工學小叢書

驗

高銛著

商務印書館發行



3 1760 0690 0

17644

# 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	氫氧化銦	九五
第一節	氫氧化銦之性質	九五
第二節	氫氧化銦之製造	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。自近世路布蘭法及鹼鹼法發明以後，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)。其後碳酸銻發見，於是有了固定鹼(fixed alkali)及揮發鹼(volatile alkali)之名稱。因碳酸鈉或碳酸鉀均不能揮發，唯碳酸銻有揮發性，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*，其在英國本為鍋灰 (*potash*) 之意，於是轉為碳酸鉀，再轉為鉀鹽之總稱。而對於碳酸鈉即所謂礦物性鹼者，名之曰 *natron*，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為重要之鹼。碳酸鈣強熱即放出二氧化碳而生氧化鈣，遇水即成氫氧化鈣，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，石灰中之燃素即移於碳酸鈉或鉀，換言之，即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，卽石灰與氫氧化銦是也。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。氫氧化銦可由礬精溶於水中而得。在昔煤乾餾工業未興以前，則以氯化銦爲重要原料，加石灰蒸凝而得之。氫氧化銦雖爲弱鹼，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。嘗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 (Disa) 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！

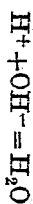
鹼鹼法自一八六六年成功以後，發達極速；至近四十年間，幾完全取路布蘭法而代之。鹼鹼法不需硫酸，其所得產物爲價自更廉。故僅就碳酸鈉言，路布蘭法自無存在之餘地。然鹼鹼法無鹽酸及其他副產物如硫化鈉、芒硝等之產生也。近世玻璃工業，多廢鹼而用芒硝。芒硝之自然產出本有限。而在歐洲，幾全由人造。芒硝製造本爲路布蘭法之第一工程，故歐洲之多數工廠，皆止於第一工程，不復製鹼，以與鹼鹼法相抗爭。路布蘭法之殘渣乃賴此副產物而保存。至一八九五年，電解工業大興，自鈉之氯化物大規模製造苛性鹼與氯。路布蘭法於是更受重大打擊，各地工廠之中止製造者益多。特芒硝之應用日廣，路布蘭法之製造廠大都遂以硫酸製造芒硝製造，維持其生命。論理鹼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，電解法本可取理鹼鹼法而代之，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，即轉為藍色。而以酸加入，則轉為赤色。此性質者為酸鹼之通性之一，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。而此性質之所由與，則為其在溶液中，電離而生陰離子之  $\text{OH}^-$  故也。如加以適量之酸，使酸之陽離子  $\text{H}^+$  正可以敵此  $\text{OH}^-$  者，則溶液失其特性，而成中性，不能轉石蕊溶液為藍，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，而為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。



即其生成物為硫酸鈉及水矣。然自電離說視之，酸鹼之所均不示其性而中和者，實  $\text{H}^+$  及  $\text{OH}^-$  相合而成，不甚電離之水，特性之  $\text{OH}^-$  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  $\text{OH}^-$  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) 及熔解指示劑 (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  $\text{OH}^-$ ，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(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，碳酸鈉僅含有三分之一，而水居其二。即以爲商品，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，皆爲無水碳酸鈉，就地加水使結晶，以應就地之市場。

洗濯鹼中水居其三分之二，而日常用途所以捨無水物以求此者，溶解上之關係也。蓋無水物之溶解爲發熱溶解，初時凝結而成硬塊，須加熱至沸，方可速溶；在日常洗濯上，甚爲不便。一水物之溶解亦爲發熱溶解，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，更爲便利。

碳酸鈉甚易溶於水，其溶解度隨溫度上升而增加，至攝氏三十二·五度爲其極大點，約爲百分之五十九。溫度過此，再上升，則溶解度再漸降，至攝氏百度而減爲百分之四十五·四矣。其所以

然者，溫度上昇，在水中之碳酸鈉，轉為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為  $\text{Na}^+$  與  $\text{CO}_3^{2-}$ ， $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ ；同時水自身亦能稍自解離，為  $\text{H}^+$  與  $\text{OH}^-$ ，

$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ ，解離所得之  $\text{CO}_3^{2-}$  與  $\text{H}^+$  相合而成碳酸。碳酸為弱酸，解離甚弱，故多數之  $\text{H}^+$

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

中之  $\text{H}^+$  多數為此平衡所消費；水中乃具有多數之鈉離子，與  $\text{OH}^-$  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，

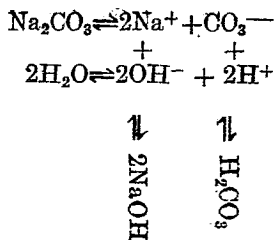
而碳酸為不甚解離之弱酸，故作用不顯。故碳酸鈉雖中式鹽，而全具鹼性，

能轉石蕊試液之赤色為藍，正如氫氧化鈉之溶液，有過量之  $\text{OH}^-$  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  $\text{H}^+$  即與  $\text{OH}^-$  相

合而成水。 $\text{CO}_3^{2-}$  離子與  $\text{OH}^-$  離子乃爭就  $\text{H}^+$  離子。然碳酸弱於鹽酸，故炭

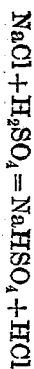
酸不復能解離，而分裂為水與二氧化碳，不能多含於水中，而自液面逸出，



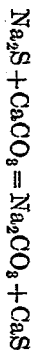
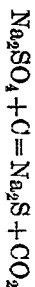
發爲氣泡， $\text{Cl}_2$  則與  $\text{Na}^+$  相合而成一平衡。如所加之鹽酸量適足以全部移去溶液中之全部  $\text{OH}^-$  者，則溶液中之碳酸全部分解爲水與二氧化碳而出於溶液之外，溶液乃成爲食鹽溶液；其他成分皆不存在，僅有  $\text{Na}^+$  與  $\text{Cl}^-$  之離子，正如純粹食鹽之溶液矣。果沸而乾之者，所得亦唯食鹽結晶矣。以上所述爲碳酸鈉之鹼性，而碳酸鈉爲一種可溶性之碳酸鹽。碳酸鹽之能溶於水中者，僅鹼金屬而已，故與其他之鹼土金屬或重金屬之鹽類溶液相遇，即起複分解作用而生不溶性之鹽，以澱出液外。此性質也，卽基因於  $\text{CO}_3^{2-}$  之存在，而工業上所重用之一端也。如沉澱碳酸鈣，沉澱碳酸鎂等皆以此爲原料而製之。碳酸鈉之他一成分爲鈉，故亦常用作供鈉之原料。食鹽之價廉於碳酸鈉，然其分解甚難，多不能應用，而有恃於碳酸鈉。如玻璃及其他鈉鹽製造，皆以此爲原料，此亦工業上應用碳酸鈉之一途也。

## 第二節 路布蘭法製造碳酸鈉

**路布蘭法之原理** 路布蘭法以食鹽爲原料，加入硫酸，在常溫下食鹽即起分解，先成爲硫酸氫鈉；上昇其溫度，硫酸氫鈉更與食鹽作用而成硫酸鈉。以化學方程式示之，爲

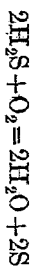
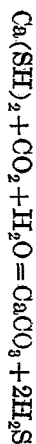


同時可以收得鹽酸。所得之硫酸鈉爲塊狀，俗稱鹽餅 (Salt Cake)，加入石灰石及煤於反射爐中強熱之，硫酸鈉因碳之還原而成硫化鈉。硫化鈉與石灰石作用而生碳酸鈉，與硫化鈣以化學方程式示之，爲



所得爲灰黑色之鬆塊，稱爲黑灰 (Black ash)。其中約含有百分之四十至四十五之碳酸鈉，其他硫化鈣約三十三%；以水漬之，俟其澄清，加熱蒸乾而得。取此所得者燒之，即得無水碳酸鈉，俗稱粗製蘇打灰 (Crude Soda Ash)。以其含有少量之硫化物，故色帶黃。更以熱空氣氧化此硫化物，或更溶於水中使之結晶而得洗濯鹼。漬取碳酸鈉以後之殘渣中，含有多量之硫化物，通常更收回其所含之硫，磨碎而懸於水中，通入二氧化碳，硫化鈣即分解而生硫化氫，混入適當之空氣而燃

之，氫即氧化爲水，硫則熔積於爐內，約可收得百分之八十五，再以之製硫酸。以化學方程式示之，爲



由此原理所謂路布蘭製鹼工廠者，當含下列六部分之工程。

第一、硫酸製造 以供給分解食鹽所須之硫酸。

第二、芒硝製造 以硫酸分解食鹽之第一工程。

第三、強熱及浸漬 使生成碳酸鈉，且漬取以成粗製鹼。

第四、精製 將粗製鹼精製使純。

第五、漂粉製造 將所得之鹽酸分解成氯，而吸收於石灰中，以製漂粉。

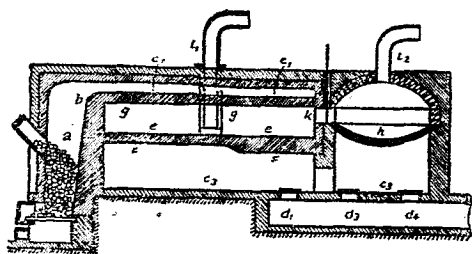
第六、硫黃收回 自廢渣中，收回其硫黃。

吾人之述敍果求完備者，當分作六層，按次敍之矣。然而吾曾於緒論中述及，關於硫酸鹽酸之部分，將別爲一編；故茲編則始於芒硝製造；而第五項之漂粉，亦爲抽出。故所述者，只第二第三第四

第六之四項而已。

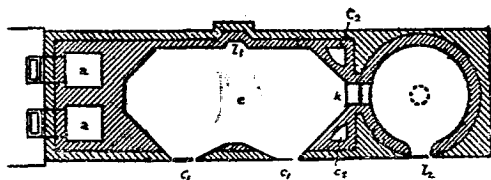
芒硝製造

芒硝製造以食鹽與硫酸爲原料。食鹽以粗粒者爲宜，而硫酸則以濃度  $1.05$  之



第一圖 盲 爐

Be 之格氏塔 (Glover tower) 酸爲宜。製造之爐如上圖所示，爲一種之隔火爐 (Muffle furnace) 亦曰盲爐。蓋火燄不能直接以射於加熱物質之上者也。硫酸與食鹽之作用其變化爲二段，述於原理中；故其製造時，亦分爲兩層，而爐之構造亦分爲兩層也。今依此述之， $h$  爲鑄鐵所製之鍋，上有圓頂，頂製以耐酸料；上有通管  $L_2$ ，亦須耐酸材料，多爲陶管或熔石英所製成者，亦間有用耐酸金屬者，所以通出鍋中之鹽酸者也。 $K$  爲插門，以通於右方之盲爐  $e$ 。 $e$  爲耐酸料所造成。具通管  $L_1$ ，亦所以通出鹽酸者，故其材料須耐酸料，仍如  $L_2$  也。 $a$  爲火爐，所燒成之燄自  $b$  而上升於  $C_1$ ，復自  $C_2$  以下降於爐底。爐底共四煙道如  $C_3, C_4$ ，而入  $C_5$ ，自  $d_1, d_3, d_4$  以通入煙窗而出爐外。最初食鹽自  $i_2$  放入，自

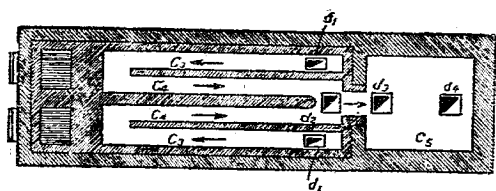


第二圖 盲爐之橫斷面

上部之導管（圖上未示）導入硫酸，即起作用，食鹽轉為硫酸氫鈉， $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{NaHSO}_4 + \text{HCl}$  而發生鹽酸，自  $L_2$  通出，以凝集之。俟其作用停止後，開 K 門而移於右方之 e 爐，自  $i_1$  口使平鋪爐中，由上下之火道  $C_1, C_2, C_3, C_4$  而加熱，更起第二作用；硫酸氫鈉更與食鹽作用成硫酸鈉  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$  而發生鹽酸；自  $L_1$  通出則自凝結，不使與  $L_1$  所導出者混合。爐中之物須常攪拌，且不可過熱，令所得硫酸鈉熔融。節調溫度之法，即在啓閉  $d_1, d_2, d_3, d_4$  等煙道之門，燒成以後，即自爐取出，稱為鹽餅。

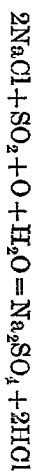
盲爐須能密閉，其製作難於敞爐，而熱效亦低於直接當火之敞爐。往時曾用敞爐，顧收集之氣中，含有燃燒所成之氣體，氣因不得純。而爐中燃料所來之灰燼，猶足使導管閉塞；且所製得之芒硝中，亦含燃料所來之灰塵，品質因之低劣；故後此之製芒硝者，皆用隔火爐也。所得芒硝之品質大約百分之九十五至九十六，其餘則為硫酸氫鈉及

未作用之食鹽與自食鹽而來之不純物。



第三圖 盲爐之構造

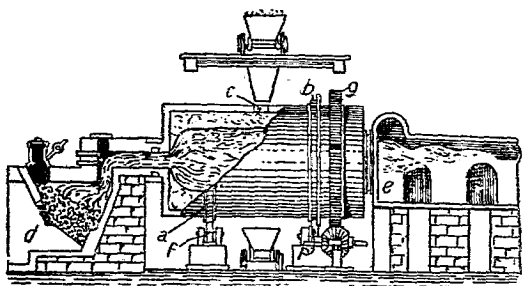
路布蘭氏之此法，須用硫酸，而不能不自製多量之廉價硫酸，故其設立之費與製造之費皆甚高。其後哈革利夫氏得一新法，不須硫酸而自二氧化硫與食鹽直接製成之，其原理如次：純粹之二氧化硫雖不能分解食鹽，然以空氣、水蒸汽之混合物通入食鹽而熱於攝氏五百度者，即起作用。食鹽初因二氧化硫而生少量之亞硫酸鈉，繼則氧化而為硫酸鈉，故可以下列方程式示之：



至其方法之大略，則先以水潤濕食鹽壓為磚狀，而置於爐中，通入燃燒硫所發生之二氧化硫，與等量之空氣，及少許之水蒸汽，保持其溫度於攝氏五百度，即起作用。顧其作用甚緩，約須三日夜。通常多為八爐使成一系，各爐能相近，且能各自加熱。新來之二氧



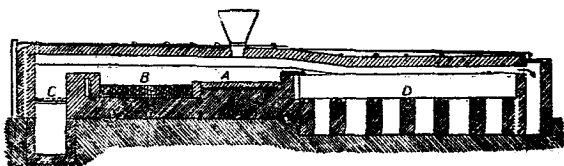
化硫自作用已進行之爐入，而自新加食鹽之爐出；作用進行時，能發生多量之熱，故中間各爐，不須



第四圖 黑灰爐

加外熱，而自能維持於五百度。只作用將完全之爐，及新加食鹽之爐，須賴外熱而已。溫度不可過高，高至六百度，則內容物熔解而失效。純粹之食鹽熔點為攝氏七百八十度，純粹之硫酸鈉熔點為攝氏八百六十度，而其混合物則熔於六百度；故爐中溫度必在六百度以下方可。而其調節之方法，即在入氣之溫度。所生成之鹽酸與廢氣同升甚為稀薄，只百分之十（容量）亦可冷凝以製鹽酸，為其副產物之一。

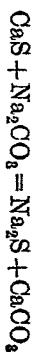
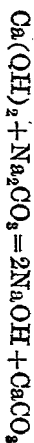
灼熱及浸漬 將上法所製成之芒硝百分，加入石灰石九十至百二十，煤屑四十至八十，共熱於爐中，兩者即起作用，已於原理中詳述矣。其所用之爐在昔舊式者，為敞爐，如第四圖所示。今則用旋轉爐如第五圖所示者矣。第四圖之 a 為預熱處，原料



第五圖 旋轉爐

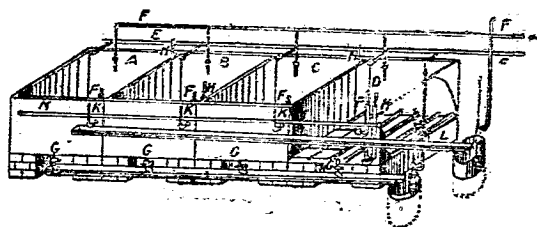
最先置於此處，然後移入爐中最熱之 b 處。c 爲火爐，俟其熔成液體，時時攪拌，達適當之程度，即傾出之。而自 a 再移入預熱之原料。此適當之程度頗須經驗。否則，熱之不足，則作用不完全；過久，則生出氧化鈉而與硫化鈣作用而轉爲硫化鈉， $\text{Na}_2\text{S}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2$  等，且所得之黑灰，質亦緊密而不易浸漬。爐之餘熱常利用以作蒸發，d 所示者，即鐵製之皿，中貯浸漬所得之鹼液者也。旋轉爐之要部如長形圓筒，徑約十至十五呎，長約十五至二十呎，製於汽罐鐵板，而內面塗以耐火磚或耐火泥。C 爲開口，所以加入原料或取出原料者。D 爲火爐所燃之燄，通入此旋轉圓筒，圓筒以 A B 兩帶支於其縱軸之上，而由齒輪以旋轉之；初時，稍緩，漸加其速，使筒內所具貯之原料平均受熱，通過圓筒之火燄，更利用之以蒸發浸漬液。每次加入之原料，約爲硫酸鈉二噸，石灰石二噸，煤屑一噸，加熱至發生藍黃色之  $\text{CO}$  長燄時，作用即已完成。使 C 口轉至下面，即可開口，流入下面貯器中，再以新原料加入之。

由上法所得之黑灰，含有至百分之四十至四十五之碳酸鈉，百分之二十七至三十一之硫化鈣，百分之九至十一之氧化鈣，百分之五至六之芒硝，食鹽，煤等。浸漬於水中時，起複雜之作用；黑灰中之氧化鈣遇水而成氫氧化鈣；與碳酸鈉起作用而成氫氧鈉及碳酸鈣；硫化鈣雖不甚溶於水，然其一部分仍與碳酸鈉起作用而生硫化鈉及碳酸鈣；硫化鈣由空氣中之氧而氧化為硫酸鈣，復與碳酸鈉起作用而生硫酸鈉及碳酸鈣。以化學方程式示之。



凡此諸作用，皆足以減少生成量，而浸漬之時間愈短愈佳。其溫度於稀液時以三十度為宜，濃液以六十度為宜。浸漬所得之液以其曾經複雜之作用，故甚為駁雜。大抵色為綠色，多含有上述三種之不純物，即硫酸鈉，硫化鈉，氫氧化鈉等，此外亦含有次亞硫酸鈉等。欲求浸漬短速，黑灰必須粗鬆多孔，尤宜含有一〇%內外之石灰，因石灰遇水膨脹，能使黑灰自裂故也。浸漬碳酸鈉以後之廢

渣，含有多量之硫化鈣，用以收回其所含硫黃。

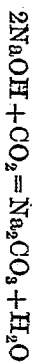


第六圖 浸漬池

浸漬所用之池如第六圖所示，為先克氏法之浸漬法 (Crankle's process of lixiviation)，廣用於各地者也。A B C D 為鐵製之池，池皆等高。各池皆有入水管以連於水管 E，各有蒸氣管以通於蒸氣管 F，以便吹入蒸氣，使各池溫度保持於攝氏五十度。各池皆有出口 G，以流出池中之液。各池皆有兩溢流管 F' H，而各具一篩狀之孔底。取粗碎之原料，置於此孔底之上，（餘其一不裝入原料以備裝卸，）而自 E 加水入 A 池，其中所具為浸取殆盡之黑灰；由此水之加入，使下層比重更大之碳酸鈉液自 H 以流入第二池而得更濃之液。如是順次進行，自一池至一池，濃度即逐漸增加，直至新加原料之一池，將 H 關閉而開 F 以流入 I 槽中，而移於蒸發器中。今假設 C 為新加之最終之一池，則 D 裝入新原料，而 A 則令其暫空以卸取池中原料。此時，B 為浸漬系中之第一

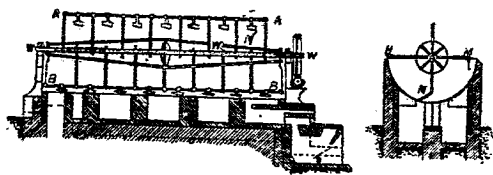
個，而D爲其最終。飽和溶液自D取出，A再充入新原料，而變爲最後者；B則暫空，D與A間，由N管相連，再爲進行。

**蒸發及精製** 由浸漬所得之溶液中，含有多量之別種物質，已如前述之矣。故在蒸發之前，通入二氧化碳與空氣，使其中所含之氫氧化鈉及硫化鈉，皆轉爲碳酸鹽，如下列方程式所示。



而其中所含之鐵鋁，硅等亦同時氧化而成三氧化鐵  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，氧化鋁  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，二氧化硅  $\text{SiO}_2$  等以出液外，溶液因之而純。通常方法用鐵製高塔使液體自上流下，而自石灰窯引入二氧化碳及空氣；或爐中廢氣，使自下上昇，與液相觸，因其加入  $\text{CO}_2$  於液，故俗稱曰碳化 (carbonize)。經此精製以後之溶液，始蒸發以製鹼。

蒸發之耗熱甚大，餘熱之利用，已於第二節述及之矣。爐中熱氣直加於液面，而爐灰多侵入液中，爲其缺點。然而碳酸鈉之溶液，自下面加熱，則結層於鍋底，傳熱極急，而熱率即降。故自鍋底加熱



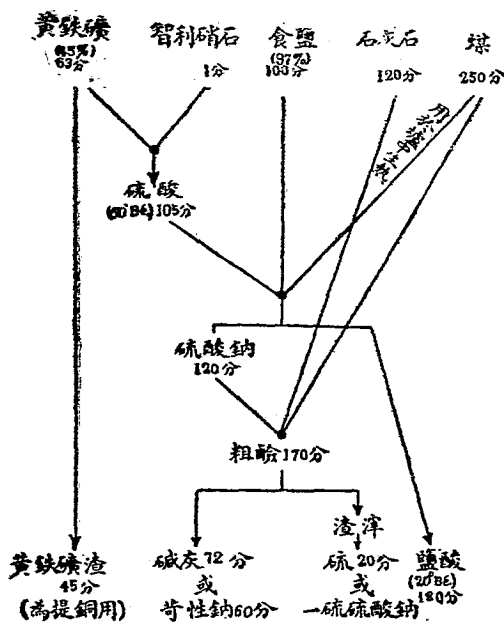
第七圖 台命鍋

之方法，頗為困難。其後有台命蒸發器 (Thelen evaporator) 出，始解此困難，而自鍋底可以加熱，如第七圖所示。鍋置於磚製之爐，仍利用黑灰製造爐之餘熱者也。鍋上具直軸 W，W 外，更具兩軸 A 及 B，

上有楔狀之攪拌器。W 旋轉時，楔狀之攪拌器即觸及鍋底，攪使不能積聚；溶液漸濃厚，碳酸鈉即結晶而出，下沉鍋底，而為此攪拌器所耙出，而墮入鍋外之器中。器具篩底，使水分流去而得結晶。如其結晶在沸點時，即得一水之碳酸鈉；更強熱而使脫水，即得無水之碳酸鈉，稱為蘇打灰以現於市場。

**硫黃收回** 浸取碳酸鈉以後之廢渣中，存有多量之硫化鈣及其他物質，通稱為池渣 (Tank waste) 或鹼渣 (alkali waste) 者，為量甚大。一噸之鹼約餘一噸之渣。在昔頗為處理困難之物，棄置空氣中，則由空氣之氧化而生硫化氫。硫化氫，固毒物也，害及附近居民；而其所流出之液，亦含有硫化物及硫化氫，為害亦大。其後由謙士——克勞氏方法 (Chance-Claus pro-

# 生 原 料



述，而其方法，茲姑從略。路布蘭法耗硫酸之量極大，使此收回無術，則經濟上早當絕跡，不能延至今日。而經濟問題以外，即其廢渣之處理無術，害及附近居民；有毒之氣體既隨風而颳，有液體亦隨流而注；附近居民不能安其身，工廠亦無可立足之地。即此衛生問題，亦早足以使路布蘭法之自廢，而不必及鹼鹼法或電解法之競爭而後敗也。故此收回問題，乃路布蘭法之致命問題，幸有其解決之道

二四

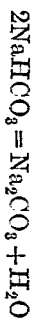
二四

耳。

總結 總上述各節，其原料，其製法，其生成物甚為複雜，茲以圖示之如上。

### 第三節 索爾未法製造碳酸鈉

索爾未法之原理 索爾未法之原理極為簡單。以食鹽溶液為原料，加入碳酸氫鈣即起作用。生氯化鈣及碳酸氫鈉。碳酸氫鈉之溶解度小而氯化鈣之溶解度大。溶液內所成之碳酸氫鈉，達一定之飽和濃度以後，即行澱出。灼熱此碳酸氫鈉，即放出二氧化碳而成碳酸鈉，故此法亦曰鹵鹼法 (Ammonia Soda Process)。以化學方程式示之。



由此方程式以觀，即可知碳酸氫鈉之生成為可逆反應，而碳酸氫鈉之澱出，純由濃度關係。且食鹽、碳酸氫鈣、碳酸氫鈉三者並存於水溶液中而構成一平衡，故其濃度關係亦極複雜者也。今試列三者之溶解度如左。



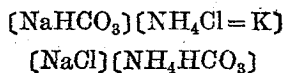
由上表以觀，可知三者中以碳酸氫鈉之溶解度最小，碳酸氫鈉較諸二者必先澱出，可以逆料。

溫度	食鹽	碳酸氫鈉	氯化銻
0°	$\frac{\text{克數}}{100\text{克}}$	6.9	$\frac{\text{克數}}{100}$
10°	35.69	8.2	33.3
20°	35.82	9.6	37.2
30°	36.03	11.1	41.4
40°	36.32	12.7	45.8
50°	36.67	14.5	50.4
60°	37.06	16.4	55.2

溫度	氯化銻	食鹽	碳酸氫鈉
25°	0	0	6.5
„	18	0	6.0
„	18	2	5.0
„	18	8	2.7
„	18	14	1.7
40	0	0	8.0
„	18	0	7.0
„	18	2	6.2
„	18	8	3.8
„	18	14	2.3

而此所言者爲純粹之溶液，實際上則三者共存於一液中，果一研究比較，則碳酸氫鈉因其他之一種鹽類或二種鹽類存在而溶解度更爲減小，沈澱益易矣。如上表所列，爲須來勃氏之研究，先以十八克之氯化銦溶於水中，再加食鹽。其時，碳酸氫鈉之溶解度如上表所列。由此表以觀，可知碳酸氫鈉之溶解度因氯化銦之存在而驟減：在二十五度時，自六·五而至六·〇；在四十度時自八·〇而至七·〇。更因食鹽之增加而急降，食鹽加至十四克時，碳酸氫鈉二十五度時自六·五而爲一·七；四十度時，自八·〇而爲二·三。由是可知三種鹽類共存時，碳酸氫鈉之溶解度急減而更易澱出。

四種鹽類在溶液中實爲可逆反應。果自平衡研究之，食鹽在溶液中解離爲  $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$ ，碳酸氫鈉解離爲  $\text{Na}^+ \text{HCO}_3^-$ ，兩者實有共通之  $\text{Na}^+$ 。而食鹽之解離度強於碳酸氫鈉，故此溶液中  $\text{HCO}_3^-$  加增，濃度積即行超過而澱出。設更以碳酸氣通入，使碳酸銦更生碳酸氫鈉，則  $\text{HCO}_3^-$  之濃度又復加增；而碳酸氫鈉更爲澱出，必達於一點，液中不復有碳酸氫鈉之存在，足以補此  $\text{HCO}_3^-$  之澱出時，沈澱始爲中止。其時之溶度積乃等於其極量，而維持全系之平衡。溫度愈低則各



種鹽類之溶解度均減，故其平衡狀態可以下式示之。

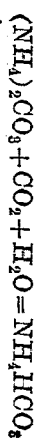
由此平衡式觀測，欲得極大量之碳酸氫鈉，必須合下列各條件方可。即

一、原溶液中必含有充量之  $\text{NH}_4^+$ ，換言之，食鹽水必為飽和溶液。

二、最初溶液中必飽和氫氧化鈣使能供充分之  $\text{HCO}_3^-$ 。

三、溫度必極低，以減小碳酸氫鈉之溶解度積。

然而此種條件，乃為理論的推求，實際之製造上，去此甚遠，而不能達至善之境。一則食鹽之溶解度因氫氧化鈣之加入而減小；碳酸氫鈉之生成為發熱反應，而溫度不能降至極低也。實際上之製法，先製得鹽之飽和溶液，而通入氫氧化鈣與二氧化碳，使其飽和而生碳酸氫鈉，故其化學變化可示如左式。



即其反應約可分作三層，第一飽含氫氧化銦之水溶液因二氧化碳之通入，最初變為碳酸銦，更進吸收而成碳酸氫銦。食鹽再由此碳酸氫銦作用而得碳酸氫鈉，溶液既飽和以氫氧化銦，故隨二氧化碳之加增，而碳酸氫鈉隨而逐漸加增，達一定之濃度即行澱出。濾取此澱得之碳酸氫鈉，灼熱而成碳酸鈉。故工業之製造工程，可分作五層。

第一 製食鹽之飽和溶液 使溶液中有充分之  $\text{Na}^+$  離子。

第二 通入氫氧化銦令其飽和 使其能生充量之  $\text{HCO}_3^-$  離子。

第三 通入二氧化碳 補充  $\text{HCO}_3^-$  之澱出，使碳酸氫鈉繼續生成而下降。

第四 濾過灼熱 集取所得之碳酸氫鈉，以製成碳酸鈉。

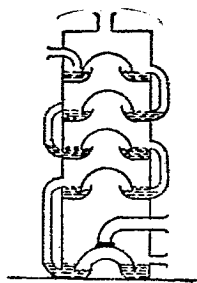
第五 氫氧化銦之發生及收回 由此發生及收回氫氧化銦在製鹼工程，乃成一循環。

**食鹽溶液** 製原料之食鹽可用岩鹽，海鹽，應其地之產出狀況，以廉為宜。蓋此方法對於鹽之利用率頗低，祇百分之六十至七十三轉為碳酸氫鈉。故製一噸之碳酸鈉，須七至八噸之鹽水。鹽水無論製自何種來源，皆含有不純物質，在應用之前，必須精製。即以石灰及碳酸鈉加入溶液，以除去

之；否則鹽中雜質如鈣鎂等質均將同時沉澱，以入於所製之碳酸氫鈉中，而積聚於所得之碳酸鈉矣。食鹽既精製以後，即貯於貯槽，更用唧筒以吸上高塔或屋上之貯池中，使其能以重力而自然落下，以流入應用之所。

氫氧化銦之飽和 食鹽之飽和溶液既得以後，即使之飽含氫氧化銦。通常吸收器 (absorber) 如第八圖所示。入器為塔形，中分數層，層與層間有溢流管相通，以使鹽水下降。層之中央有一孔，上覆以帽蓋。鹽水自上管流入塔內，滿則由溢流管以入下層。鹼精則自下管通入，由中央之口，經帽蓋而通過液體，為泡狀以上升。如斯，鹽水之行程與鹼精之行程相反：將達飽和之鹽水，恆與新來之鹼精相遇；而吸收將盡之鹼精，恆與新來之鹽水相遇，故飽和易達，且吸收亦完全。

實際上，通入之鹼精中，常含有少量之二氧化碳，由前次母液之碳酸氫鈉，碳酸氫銦分解而來。故其入鹽水後，即能再被吸收。由此兩種之吸收及水汽之凝結，生大量之熱，每噸精一米噸約能發



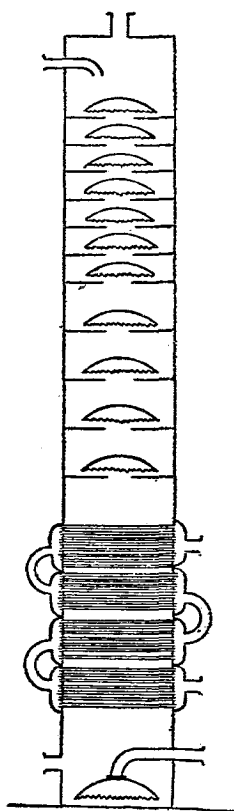
第八圖 吸收器

生九十萬大卡，其結果足使一二五〇〇尅之母液，達攝氏七十二度。然而吸收之進行，溫度愈低，效率愈佳，當以降冷法降下其溫度。所難者，普通之冷管裝置，在此器中，不久即被食鹽中所挾來之鈣鎂與二氧化碳結合而成硬層，以被於管上，而致全部失效；須常加清除，或以別法降冷，總使其溫度不上升以超攝氏六十度爲宜。自塔所出之廢氣中，尙含有少量之鹼精，故通常皆具數塔使再通過吸收，或更以水洗而吸收之。

鹽水自吸收塔出者，每畝中約含有食鹽二六〇克，鹼精八〇克，二氧化碳四五克；且食鹽中所挾來之鈣鎂皆澱出而懸浮於液中，更貯於大池中，令其澄清，方可以應用於第三工程。

吾人於此更反觀上述理論上之條件。鹼精之溶入與食鹽之濃度皆力求其大，實則實際上，此兩要求乃背道而馳者也。蓋溶液中之鹼精溶入愈增，食鹽之溶解愈低，二者不可得兼者也。故兩者兼顧，當以何種程度爲適宜，能產極大量之碳酸氫鈉，乃工業上之重要問題。由須來勃之研究，所得結果如下表，實際上之應用者應合於三四兩項。其中之食鹽轉爲碳酸氫鈉者約百分之七十三。六，實際上恆低於此，蓋二氧化碳之吸收，以種種原因，恆不能完成以達此極峯故也。

二氧化碳之吸收 由前工程所得之澄清溶液，俟其冷至攝氏三十度時，再入於本工程或以冷水減熱器減其溫度，以至三十度。然鎂鹽在氫氧化銣溶液中，沉澱不能完全，故此澄清之液，常含有碳酸鎂；在冷水減熱器中即凝聚於水管之面，而使失效，常須除清此種積層。既冷之液，方以通入二氧化碳吸收器中。通常皆用索爾未氏塔 *Solway tower*，其裝置如第九圖所示。塔高七十呎至九十呎，徑約五呎至七呎，塔中分層，中有孔，孔上有帽蓋，含有礬精之溶液，自上管通入，以漸次流



第九圖 索爾未氏塔

下；二氧化碳則自下管通入，由帽蓋經過液中，以逐層上升。溶液之進路與二氧化碳之進行適相反，故其吸收可更完全。其理正如前工程所用之吸收器。吸收器之下部更具一種之減熱器，以調節溫

原	液					已轉化之食鹽	NaHCO <sub>3</sub>
	NH <sub>3</sub> %	NaCl%	吸入二氧化碳後之溶液	NH <sub>3</sub> %	NaCl%		
1	6.3	27.4.	1.2	10.9	16.4	62.5	138
2	6.6	27.3	1.3	10.2	16.1	63.1	146
3	7.2	27.2	1.3	9.3	17.9	67.8	154
4	8.9	25.8	.....	7.4	18.8	73.6	168
5	11.5	24.3	1.3	7.3	18.5	73.6	145

度；蓋氫氧化鈉之生成爲發熱反應，使非減熱者，則溫度上升，二氧化碳之吸收率因之減小，生成率低；且熱度高，碳酸氫鈉之溶解度亦增，沉澱亦減。不僅此也，所生成之沉澱爲粒極大，濾洗皆不適矣。然溫度不宜過低，低則所生成之量雖加，而爲泥狀。泥狀之物，濾洗皆難。煨製時，成爲球狀，僅外表成碳酸鈉，中心仍爲碳酸氫鈉，作用不能完全矣。故溫度之調節，在此工程，實一重要之點，而以保持



於攝氏三十度，或其以下為宜。

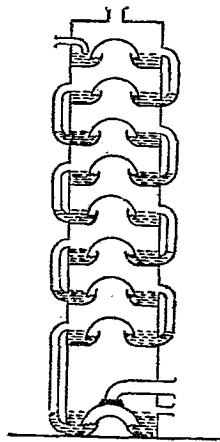
近時，實際上皆分作兩塔：在第一塔中只吸入至氫氧化銦變為碳酸銦之程度而移於貯池中；再以唧筒吸上，自第二塔之頂上通入，再使吸

收二氧化碳而生成碳酸氫鈉，故此塔曰沉澱塔（precipitating tower）。

自此吸收塔所出之廢氣中，常含有氫氧化銦，蓋由二氧化碳所挾以俱升者。一般二氧

化碳之濃度愈大則其逸散愈少。為收回此逸散之氫氧化銦，常以新鮮鹽水吸收之。所用之收回器亦為塔形（如第十圖所示），構造正如鹵精之吸收器，而所得之鹽水即用以作前工程之原料。

全工程中之化學變化，皆在此進行，故甚複雜。通入之鹽水含有飽和量之氫氧化銦者，由二氧化碳之通入，最初所成僅碳酸銦，漸漸生碳酸氫鈉；當其未生沉澱時，水中之二氧化碳，漸次增加。因食鹽之漸次轉成碳酸氫鈉，故鹵精即漸次變為氯化銦，而游離之鹵精即漸次減少，固定之鹵精，即

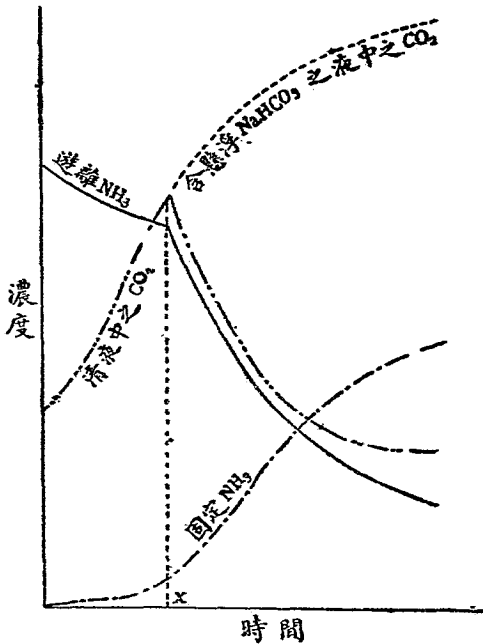


第十圖 氫氧化銦之收回塔

逐次生成而加增，至一定時間，二氧化碳吸入達一定量，碳酸氫鈉即澱出，而水中之二氧化碳急減；同時，由氯化銻之驟然增加，而水中之游離鹵精亦因之而急減。以圖示其關係有如第十一圖。此工程中之分爲兩層者，卽以此點爲界，在此點以前於吸收塔中行之；此點以後，卽移於第二塔之沉澱塔中行之。

塔身甚高，故二氧化碳之通入，須相當壓力。一般塔身愈高，則吸收愈完全。然因塔身之高而壓送器之作用亦愈巨，故其至高之效率亦有定限者也。

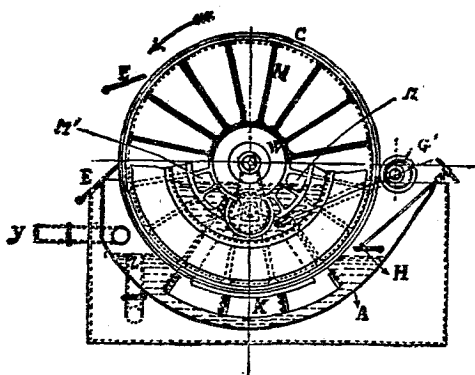
索爾未塔以外尚有數種



第十一圖 二氧化碳之吸收

之吸收器，然其效率皆低於是，故多數工廠皆用此塔。

濾過及灼熱 索爾未塔中所製成之沉澱，由壓力與母液同出，而經濾過工程。其初所用者為靜止之濾器，器為圓形或方形而有孔底，於孔底上張布，而以母液盛入，沉澱則止於孔底上；液則通過而流去，再水洗以淨之。近時，則皆採用旋轉濾過器矣。器之要部為鼓形或圓筒，周圍為孔板，而附以法蘭絨。鼓半浸於母液中，筒內由抽氣器抽出其氣，使內部之氣壓減低，母液乃由大氣之壓力而通過法蘭絨以入鼓內。碳酸氫鈉則積聚於法蘭絨上，而成一厚層，後再刮落。近時之改良者，更分鼓內為若干部分，隨轉隨刮。其刮取之部分，不抽出其氣，且於其入液之前，以水或空氣自內噴出，使絨上清潔，再入於液，故絨孔不致填塞不通，無取落洗濯之煩，而濾



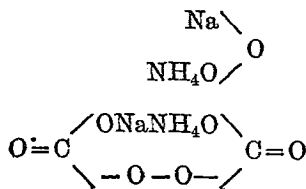
·第十二圖 圓筒濾過器

過之效率乃更高。第十二圖所示爲此種濾過器之一，體爲圓筒形者。

濾得之碳酸氫鈉中，尚含有少量之不純物如下表所列。而母液中所含者，大部分爲氯化銣，前工程所吸入之氫氧化銣皆存於此母液中，只有其百分之八中途爲機械的所損失耳。

由此表一觀，即知可得之沉澱中尚含少量之氫氧化銣。然此氫氧化銣，不能由洗濯方法除去，其所以然者，或爲碳酸氫鈉所吸收，或以固體存在，則不易決定。而自分析化學上，亦頗難決其爲何種之化學結合，或以碳酸氫銣而存在，或以下式之複鹽或錯鹽而存在，故其所含之銣乃不可以洗淨。

碳酸氫鈉既得以後，乃灼熱以成碳酸鈉，其分解工程多分爲兩層進行。最先加熱使所含之水氣及鹵精蒸發以後，再於突能鍋中燒之，使其分解完成。突能鍋爲圓底而形長，半乾之碳酸氫鈉，由機械方法以加入此鍋中，令鍋中氣體不能外逸。鍋中更裝有攪拌器，令所燒灼之物質漸次進行，以達於爐之一端而



NaHCO <sub>3</sub>	84%
H <sub>2</sub> O	15%
NaCl	0.3%
NH <sub>3</sub>	0.7%

出爐外；且其出口亦具特別裝置，不令外部之空氣侵入，內部之氣體逸出。在此爐中，碳酸氫鈉之分解進行，可依分析以明之。下表所列為每六分間取試料一次，所得結果，最初為新加之原料，故含有碳酸鈉；至第六次所取，已不含有碳酸氫鈉，即作用已完成矣。

由爐中所發生之氣體為水蒸汽，鹵精，及二氧化碳，皆以通入吸收器中，其成分隨所燒之物而略有不同。大約每氣體一呎中，含有二五克之鹵精，四十二克之二氧化碳，蓋為碳酸銣及碳酸氫銣之混合物也。通過凝集器後，再以通過鹽水而收回其所未凝結部分，不使銣有損失。

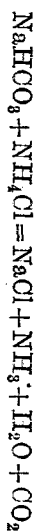
由理論上之研究，碳酸氫鈉轉為碳酸鈉也，其分解

次數	$\text{Na}_2\text{HCO}_3$ %	$\text{NaHCO}_3$ %	$\text{NaCl}$ %	$\text{NH}_3$ %	$\text{H}_2\text{O}$ %
1	0	79.0	0.57	0.75	19.68
2	33.08	56.0	1.0	0.12	9.8
3	35.84	54	1.07	0.09	9.0
4	88.27	9.0	1.0	0.03	1.7
5	88.5	9.0	1.0	0	1.5
6	99.0	0	1.0	0	0

在攝氏一〇〇至一一〇度，已能進行；而實際上欲求其進行加速，故所加溫度極高，突能爐中之最高部分，竟達千度左右。因原料含有水氣，且碳酸氫鈉極易結塊，故此工程極不易進行，而耗熱甚巨也。由理論上之推求，則下列熱量為必須之極小限，而爐中之熱效僅百分之七十，製成一百尪之碳酸鈉，須一四·五尪之煤，換言之，即每百噸須十四噸半之煤。煤之發熱量假定其為六·五〇〇卡，煨得之碳酸鈉，質甚輕鬆；欲其緊密，再於高熱之馬克第爐（Maactear furnace）中加熱後，磨成粉，於是密度大高，輕質之碳酸鈉每百克約有六〇〇至七〇〇cc，而此重質者，只占有三〇〇cc，蓋其容積已縮小至半矣。

**氫氧化鈣之收回** 氫氧化鈣在此製造中，不與於生產物，大部分存於母液中成爲氯化鈣，就此棄去，損失不資，故必須收回。收回之法即以石灰及水蒸汽處理之。其處理也可分爲二，最先通入水蒸汽，母液中本存有碳酸氫鈣，因此溫度上升而生逆反應，發生鹵精二氧化碳與水蒸汽同升。

$\text{Na}_2\text{CO}_3$ 之分解	27800Cal
$\text{H}_2\text{O}$ 之蒸發	18900
由 $\text{CO}_2$ 所失之熱量	1610
由 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 所帶去之熱	4500
輻射等所耗之熱	13000
	<hr/>
	66000



俟其全部蒸出以後，再加石灰，而再以水蒸汽通入之。



鹼精之發生器有兩種式樣，兩式之構造，雖稍有不同，而其原理則一。塔分爲上下兩部，上部以蒸汽完成其第一次反應，通常稱爲加熱器 *Heater*；俟其發生以後，再流入下部，加入石灰乳，使進行第二次反應。

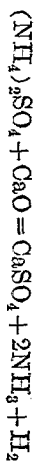
母液自頂上加入，蒸汽自下部上升，母液則由溢流管漸次下降，第一次反應所生之鹼精，由此蒸汽驅除以後，液即自加熱器而下流於下部之分解器，而加入石灰乳，使起分解；更自下部通入蒸汽，以驅除所發生之鹼精。有時石灰乳加入工程，於別器中施行。再用唧筒注入塔中，母液達於最下層時，液中所含之鏷已全部驅出，液乃放出於塔外，欲此蒸溜之完全，故通常皆用過量之石灰，然不宜過多，愈低愈佳。管理得法，設計合宜，則每畝中不過合三至五克之過剩石灰耳。

在此蒸發器中，常有少量之沉澱，積於器上，其主要成分爲硫酸鈣，由鹽水中所來者也。鹽水中

之硫酸鈣在矽精吸收器中，由碳酸銻之作用而成碳酸鈣及硫酸銻。此硫酸銻在蒸發器中，與石灰相遇，而復轉為硫酸鈣，以積於器中。以化學方程式示之即在吸收器中為：



及至蒸發器中為：



二、氧化碳之發生 理論上，製碳酸鈉一噸，須二氧化碳四百二十二立方呎（標準壓力及溫度下）而因下列各原因，實際上，所須之量更大於此，約為四百五十至五百立方呎。全工程所須之動力，大部分皆耗費於壓送二氧化碳。故二氧化碳之濃度如何，關係至巨。自理論上言，碳酸鈉煨製為碳酸鈉時，發生之二氧化碳，收回以供所需者為百分之五十，必須取自二氧碳發生器（即石灰窯）中者百分之五十。因種種損失，實際上收回所得者，常不能得其半也。其主要原因，約列如左：

一、二氧碳吸收器中之吸收不完全。

二、食鹽水中所含之硫酸鈣，消耗二氧化碳，凝為碳酸鈣。



三、加熱器中二氧化碳之驅出不完全。

四、由器械之罅隙溢散而失。

此所謂發生器者，在工程上即爲石灰窯；因在此工程中，以分解固定銻，鹽故，所須用之石灰甚多，故石灰製造亦此工程中之重要工程也。其製造當於另編述之。今就其所發生之氣體，略爲敘述如次。

自石灰窯中所發生之氣體，其成分約如下表所列：

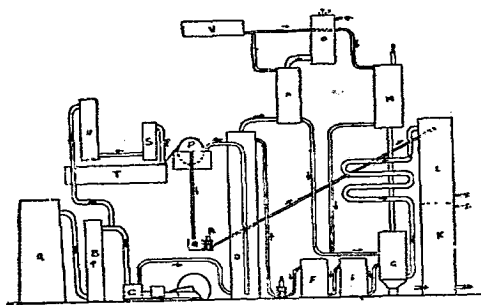
CO <sub>2</sub> 自 CaCO <sub>3</sub> 所分解以得者	22.4 立方呎
CO <sub>2</sub> 自燃料之煤所燒成者	13.4 立方呎
N <sub>2</sub> 自空氣吸入者	$\frac{53.6}{89.4}$ 立方呎

以上爲石灰窯中石灰石一百斤燒成石灰時，所發生之氣體也。

$$35.8 \times \frac{100}{89.4} = 40$$

即其中只百分之四十之二氧化碳耳。

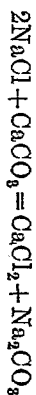
總結 總上所述全工程，可以圖示之。在第十三圖中，A 爲石灰窰，加入石灰及煤以發生二氧  
 化碳。其與氮之混合氣體，結唧筒 C 以吸入水洗器 B，而入二氧化碳吸收塔 D。在塔中與含礆精之  
 鹽水相遇，而大部分被吸收。餘氣中含有少量之礆精者，更通入  
 鹽水洗器 N 中，以吸收之；更通入 O 中，以吸收 N 之餘氣中之礆  
 精。所生之碳酸氫鈉則由 K 管以通入濾過器 P，移此濾過所  
 得之碳酸氫鈉於煨燒爐 T，而自 G 得碳酸鈉。爐中所發生之氣  
 體由壓送器 C 以送於冷凝器 S，氣中之水氣凝縮爲水後，再送  
 於水洗器 V，以收回氣中之礆精。而與石灰窰中所來之氣體相  
 合，而再入二氧化碳吸收塔。濾過器中所得之母液，集於 Q 池，由  
 唧筒 R 以送入礆精收回塔之加熱器 L 中，由 A 管送入蒸汽，以  
 驅出礆精。母液達加熱器之底部後，即由 D 管出塔外，加入石灰  
 乳後，再由 C 回入，在蒸溜器 K 中以驅出礆精。其廢液則由 B 管



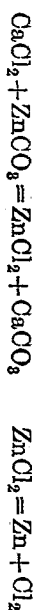
第十三圖 索爾未法之概略

送出。自鹼精之吸收器所出之氣體，先冷凝於H，而通入鹽水之吸收器G，以吸收之。其餘氣所含之鹼精，再通過水洗器M以收回之。鹽水則自V池經過洗器M而入。含有鹼精之氣體自G離吸收器而經過澄清池P、F，更經唧筒E以上升於二氧化碳吸收器中。

總觀此全部工程，即知鹼精實無與於生成物。由原料及生成之關係上言，其方程式如下：



最終生成物中，碳酸鈉為其正產物，二氯化鈣為副產物也。二氯化鈣之出產大，而用途微，故更以之製為氯化鋅，即以碳酸鋅（礦）加入，即起複分解，生氯化鋅及碳酸鈣，更由電解以收回此鋅。



近時，更有欲利用此 $\text{CaCl}_2$ 中之綠氣者，然經濟的方法，則尙未能得也。

碳酸鈉本為索爾未法之最初生成物，然因其含有鹼精故不能除盡，故品質精良之品，不能直接製成，必先灼燒之以驅除此鹼精。而同時二氧化碳亦因而逸失，故灼燒以後，更須以二氧化碳加入，使吸收之，方可。
$$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaHCO}_3$$

## 第三章 氫氧化鈉

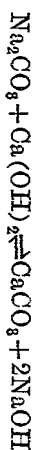
### 第一節 性質

氫氧化鈉爲鈉之氫氧化物，爲白色固體，潮解性極強，置於空氣中即吸收水分，甚溶於水，而發生多量之熱。其水溶液具強酸性。酸性石蕊溶液之赤色者轉爲藍色，能吸收碳酸氣而成碳酸鈉，且能腐蝕有機物如皮膚羊毛等能與多數金屬鹽相遇即生其氫氧化物而爲沉澱。其濃厚溶液，冷至攝氏零下八度，即結晶而出。其成分爲 $2\text{NaOH}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$

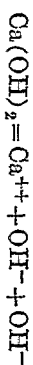
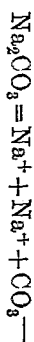
氫氧化鈉之製法有二：其一即加石灰乳於碳酸鈉中而得；其一則以電解法分解之。茲分述如左：

#### 第二節 石灰乳沈澱法製造氫氧化鈉

**石灰乳沉澱法之原理** 碳酸鈉不能由燃燒而成爲氧化物，故其氫氧化物不能簡單的製成，如氫氧化鈣，而以石灰乳加入碳酸鈉之溶液沉澱以製成之。



在此方程式中，四種物質共存，而為一可逆作用。加入之氫氧化鈣為石灰乳，故有固體之氫氧化鈣懸浮溶液中，故溶液中之氫氧化鈣，恆存一定量。然當其與碳酸鈉起作用時，所生之碳酸鈣溶解度甚小，生即澱出液外，氫氧化鈣隨時有固體溶解以補充，故方程式向右進行，而生多量之氫氧化鈉，碳酸鈉則順次減少。氫氧化鈉在溶液中，至一定濃度時，碳酸鈣之溶解度亦隨而增加，至一定點，而作用即中止，而得一平衡狀態。設氫氧化鈉之濃度超過此點，則方程式乃逆進，碳酸鈣將轉為氫氧化鈣矣。故其製造時，碳酸鈉溶液之濃度，必須在一定點以下，即在作用中止以前，必須完全消費方可。自離子說上觀之，溶液中含有四種離子，即



其中  $[Ca^{++}]$   $[CO_3^{--}]$  甚為微小，比諸  $[Ca^{++}]$   $[OH^-]$  所差甚巨，自  $(CaOH)_2$  所來之  $Ca^{++}$  及自  $Na_2CO_3$  所來之  $CO_3^{--}$  均甚巨，故  $CaCO_3$  即沉澱而出，漸次進行。  $K^+$  及  $OH^-$  之濃度漸加

增，由液中 $\text{OH}^-$ 之加增，俱共有 $\text{OH}^-$ 離子之氫氧化鈣，因之溶解度漸減，至一定點時，液中之 $\text{Ca}^{++}$ 濃度不超過 $\text{CaCO}_3$ 沉澱以出時之 $\text{Ca}^{++}$ 濃度時，作用即中止矣。

**黑灰溶液之氫氧化鈉製法** 路布蘭製鹼法既受索爾未法之打擊以後，多數之工廠乃轉以製苛性鈉，在黑灰中，本有過量之石灰，故其浸漬液常含有多量之氫氧化鈉，前第一篇曾述及之矣。將此浸液稀釋至 $3^\circ\text{Be}$ （製得後之溶液中，約含有百分之十三之氫氧化鈉）而注於球形之鍋中，鍋中懸一金屬網所成之籠，充以石灰（ $\text{CaO}$ ）而通入蒸汽，以維持溶液於沸點。更以空氣自底部鼓入，使溶液攪動而進行；其時，母液中所含之硫化物，皆因此而氧化，鐵即成爲氧化物。沸後，移於澄清池，令其澄清，碳酸鈣及其他鐵之化合物皆澱於池底，由虹吸法取得其上部之澄清液，於真空蒸發器中蒸發之。一般皆分兩次進行：第一次蒸發，自 $10^\circ - 17^\circ\text{Be}$ 蒸至 $26^\circ - 27^\circ\text{Be}$ ，再移於第二器中蒸發，至其濃度達 $40^\circ\text{Be}$ ，其時液中之碳酸鈉、食鹽、硫酸鈉等皆結晶而出，濾去以後，再蒸發之。終則移於鐵製之球鍋，熱至四百度至五百度，苛性鈉因而成稠厚厚熔液，加入硝酸鈉或硝酸鉀少許，以精製之。蓋由路布蘭法所得之浸液中，本含有硫化鈉一硫化鐵及亞鐵特化鈉等。由硝酸鈉之加入，硫

化物皆爲之氧化，而亞鐵轉化物即被分解，同時兩鐵則成爲氧化鐵而下澱，然所加不能過多，因其過量，足以使生成物帶綠色。

逮其稍冷，鐵之氫氧化物已下沉於底部，上部之液已甚澄清時，注入鐵葉所製之器中，即行封固，使不通氣，而令其降冷。有時，將此凝固者，碎爲塊狀，封入鐵桶中，以現於市場。

自一方面言，碳酸鈉之溶液愈濃，則後此之蒸發愈易，而不能用其濃厚溶液中者，此在理論上已述及之矣。在  $\text{H}_2\text{O}$  溶液中，所得達者當至百分之九十七·三，故在實際上固不能取十分稀薄之溶液。其未變化之碳酸鈉，唯俟諸後此結晶以移去之。濃厚之溶液，則未變之碳酸鈉更多也。故工業上以稀釋至  $13^\circ\text{B}_e$  而製之。

自索爾未法所得之碳酸鈉，亦可用此法以製苛性鈉。特其得更純，而因其不含硫化物，故不須加硝酸鹽也。

### 第三節 三氧化二鐵法製造氫氧化鈉

以三氧化二鐵加入碳酸鈉中，而於旋轉爐燒之赤熱，即起作用而發生二氧化碳。



俟其發生已畢，而以水浸之，則更起下列反應，而得氫氧化鈉。

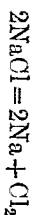


三氧化二鐵則爲黑色之泥狀而澱出，所得溶液極純，不須加硝酸鹽以精製，卽如前法蒸濃而得固體之氫氧化鈉。

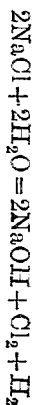
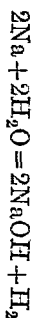
此法亦曰勒維奚方法 (Lowig Process)。

#### 第四節 電解法製造氫氧化鈉

**電解法之原理** 食鹽在溶液中，卽電離而爲鈉離子及氯離子，插入二電極而通以電流，則鹽類之溶液，皆能傳電；而陽離子之鈉趨附陰極，而陰離子之氯卽趨附陽極，而失離子之狀態。氯則爲氯以出液外。鈉與水之作用甚烈，故卽與水作用而成氫氧化鈉。因此作用而發生氫於陰極，故在電解中，鈉及氯實電解之生成物，而氫氧化鈉及氫，實第二次之生成物也。如以化學式示之：

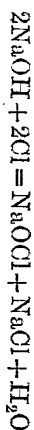






而其結果，即為食鹽與水之作用，而得苛性鈉於溶液中，氫於陰極，氯於陽極也。

實際上，氫氧化鈉既生成於陰極附近，其與氯之作用甚烈；陰極所成之氫氧化鈉，彌散而向陽極，二者相遇，則起化合作用而成次氯酸鈉  $\text{NaOCl}$  與食鹽。以式示之：



且此所生成之  $\text{NaOCl}$ ，復由電解而分解，終成氯酸鹽於溶液中；彌散所來之氫氧化鈉，亦復電解而生氫氧之離子，及於陽極為水與氧；氧與氯同升，或出液外，或與電極作用，使其無防止之策者，則電流效率，降下甚速。兩極生成物之相合而成氯酸鹽，固為氯酸鹽製造上之重要作用，而在氫氧化鈉之製造中，則非竭力防止不可。近來，乃得多種方法，各以其相異之原理而達其目的。約列舉之為下列四種。

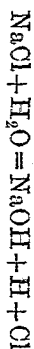
一 隔膜法

二 鐘罩法

三 錄極法

四 熔鹽法

此四法者，各有其特長，而已發達成工業的製造者也。熔鹽法以外，皆自其水溶液電解而得。食鹽爲極安定之鹽，其分解也，須多量之熱，即非自外加熱不可，或以電熱，或以化學熱，以供給此方程式  $\text{NaCl} + 97.7 \text{Cal/s} = \text{Na} + \text{Cl}$  之九七·七卡不可。合諸電當量，爲四〇七〇八四朱 (Joul) 由法刺第定律，一克分子之電解，須九六五四〇庫，故  $407084 / 96500 = 421$ ，即非四二一弗不可，此就食鹽而言也。實際在熔鹽電解法中，所須之電壓爲七弗，而其效率爲百分之六十。在水溶液中由食鹽之電解最終生成物，爲氯與氫，故可以方程式示其結果，爲



所須之能爲五十三卡，由計算所得，其最小之電壓爲二·二九電壓，比諸熔鹽，實低多多矣。

**隔壁法** 隔壁法 Diaphragm process 者，兩極之間立一多孔性之隔壁，在多數電解池中，其隔壁皆附着於陰極，鹽水則加於陽極室中，以其稍高之水頭，而流向陰極。隔壁之作用，即調節此流動之速度，使陰極所生之氫氧化鈉，不致瀰散以達陽極；而電解所成之氫氧化鈉，則自陰極室中繼續取出，故其流動之速度，關係於生成物及所耗電力者甚巨。其流動之速度大，則所取之液中含氫

氧化鈉甚低，而食鹽甚高。後此之濃縮，耗多量之熱，其流動之速度小，則取出之液中含氫氧化鈉甚高，食鹽則低。然而陰極所生之氫氧化鈉，瀰散以達陽極者，則更巨，於是其復行化合之量亦多。而電流之效率則大為降下。後此之蒸濃，耗熱雖減，電解池中之耗能則增矣。一般隔壁法所得之溶液皆甚低，多於三效或四效真空蒸發器中蒸縮之。至相當濃度時，鹽則結晶而出，再取以為原料，特其中常含有少許之鹼，故須加以鹽酸少許使成中性。

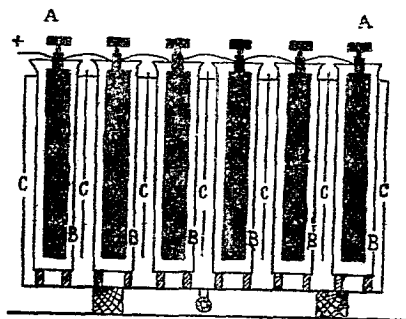
陽極室中變為鹼性，對於電極之侵蝕甚巨，故多有加鹽酸少許於陽極室中，以預防而中和之者。

隔壁之製多為石棉、水泥等所成之多孔性物質，其中效率高而費用省者，為培克蘭隔壁（Baekeland diaphragm）。蓋於石棉布上塗以氧化鐵、石棉纖維等而成，約五六週間，變為窒塞不通，再改塗之。

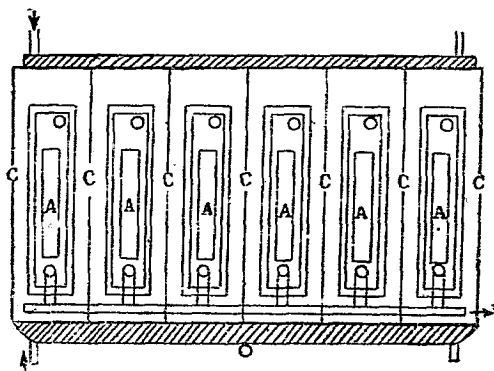
隔壁法中具下列各式：

一、格里斯罕電子電解池（Griesheim electron cell）此式以水泥為隔壁。其製法，以食鹽、鹽

(甲) 縱 斷 面 圖



(乙) 平 面 圖

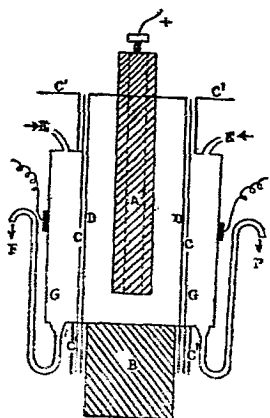


第十四圖 格里斯罕電解池

酸混合於水泥中，製以成形而後溶去之，即得多孔性之水泥壁，全裝置如第十四圖所示。A為陽極，位於水泥所成之箱B中，C為鑄鐵製成之大箱，其間更有鐵板C，位於各水泥箱間，以為陰極。電池

須保持於攝氏八十度至九十度。故於鐵箱之外，設一蒸汽套，通入蒸汽以加熱。飽和之食鹽溶液，自上加，調節其速度，使食鹽之三分之一成爲氫氧化鈉。在理速度愈緩，則變成之量愈多，然氫氧化鈉達一定濃度以上，則陽極上發生氧，徒耗電流；故以三之一之程度爲宜。A極製以炭者，則所得之氫中常含有碳酸氣百分之五至八。且所得之氫氧化鈉溶液中，亦易混入二氧化碳而得碳酸鈉，兩者之品質均下矣。故其電極以不含有銅之黑鐵礦爲原料，熱至二千度至三千度，使其爲四氧化三鐵，熔融而以型成之。此極使成品之品質優良，其價格且更低於炭極，約爲五之一，而其耐久，且較炭極爲佳。電流密度，每平方呎上，約一百至二百安。

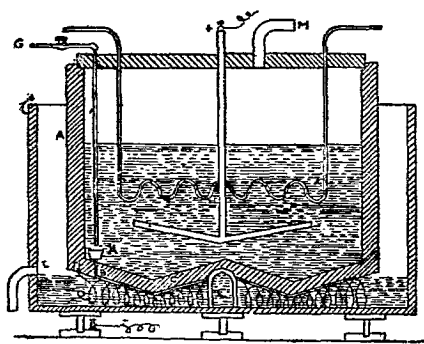
二、唐生電解池 (Townsend cell) 此式始於一九〇五年，建於美國之奈亞格那 (Niagara) 地方，利用瀑布所發生之水電爲源，今則廣及於美國全部矣。通常以六十六電池相連合，而電力則



第十五圖 唐生電解池

爲五千馬力，每平方呎上之電流密度，約一百至百五十安。陽極製於石墨，而陰極則爲有孔之鐵板，石綿或水泥所成之隔壁，則附着於鐵板上，以區隔陽極陰極爲兩室。陰極之外面，則浸於陰極室之石油中，陽極室中則充以食鹽水。因其水壓，而漸次自陽極室以流入陰極室。電解所成之氫氧化鈉，自多孔性之隔壁滲出於石油中，因而下降於底部，而與全系之化學作用隔絕，使不受氫氣之作用，終則取出。滲出之速度，則由陽極室之鹽水面高而定，每時注入食鹽水十五呎，則所生成之氫氧化鈉一呎中約百五十克，食鹽約二百克。果低其水壓而緩其滲出，則液中之氫氧化鈉可高至二百五十克，食鹽一百四十克。

圖所示者爲其概略。A爲陽極，製於石墨，爲中空之圓筒；B爲水泥所成之基，C爲有孔鐵板，或鐵線所成之網，爲此電池之陰極；C'爲鐵製之箱，而與C爲電的連接，D爲隔



第十六圖 畢立突西門子電解池

壁，E爲氫之出口，G爲石油室，F爲氫氧化鈉之出口。

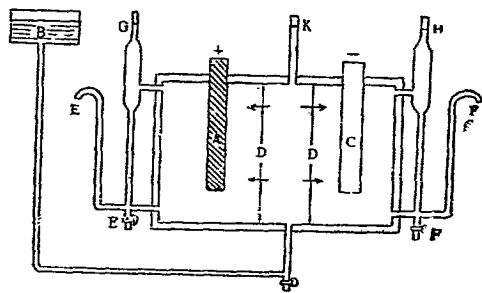
電池之大小，長約八呎，高三呎，幅一尺，導線則以鉛線，蓋銅線極易腐蝕之故也。

三、畢立突西門子電解池 (Biller-Siemens cell) 以上所述各種電池，其隔壁皆直立，故其所受壓力不平均。至於此式，其隔壁爲橫置，故所受之壓力平均；且其橫壁中常含有充量之氫氧化鈉，自壁下以彌散而上者，故其所受之侵蝕，亦因而減少。電池之構造如第十六圖所示。爲狹長之橋式，具一鐘形之器A，製於鐵板，而內面則塗以水泥，成以石墨爲之。其底部BC則爲隔壁，而支於格子狀之陰極D上。D製於鐵線或鎳線，而固着於鐘上，使成拱狀E，而爲氫之出路。陽極F製於石墨，與陰極平行。鹽水自G加入，使有一定深度，全器皆貯於外器A中。A內本空，因隔壁能滲透，故含有氫氧化鈉之鹽水，即通過而集於底上，自J流出。J之裝置，使其液面正足以浸滿隔壁。隔壁爲石棉B，而支於骨架K上。K上更鋪一沉澱硫酸鋇及石棉纖維所成之層。其製法以石棉纖維混於鉍鹽熱溶液中而使之同澱，即得一平均之混合物。因電解池亦須加熱，故硫酸鉍之粒子不因狀態之變而異其大小。鹽水之加熱法，則由L管，管製於硬陶而以熱水通入之。氣自M放出，陰極則連於電

池之外壁H。全器置於I字鐵上，而使與地面絕緣。電池之加熱，足以減少電力之供給，其溫度以攝氏七十度至八十五度為宜。隔壁上之電密度每平方呎約四十五安，而氫氧化鈉濃度則由電壓而異；在電壓三六·六時，每呎中約一百三十克之氫氧化鈉。

四、非來電解池 (Enlay cell) 非來電池之構造，如第十七圖所示，A為電極，製於石墨；C為陰極，製於鐵。鹽水自B加入，通過石墨隔壁D，而分流於兩側。兩極所生之氣體，自GH放出，而其液體則自EF流出。因其自兩側分流，故陰極液陽極液不致混合，不致互相作用。此池之優點為能之效率極高，約為百分之七十五，而其缺點則所得之液濃度甚低，只百分之八而已。

以上所列均為隔壁法之各式，各式皆各有優良，而電解工業之最大因子，固在求成品之純良，



第十七圖 非來電解池



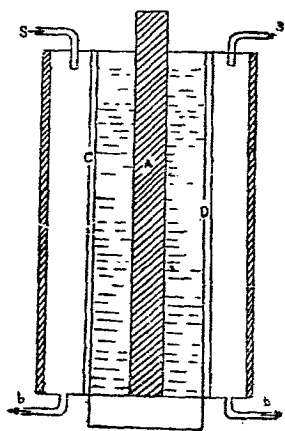
而電力之耗費實爲工業上之重要因子，今彙列其效率，以表示之如次：

電池名	效率 %	電流效率	氫氧化鈉之濃度 (標準濃度)
一 格里斯罕	四八	七五	一至三 N
二 唐生	四五	九四	四 N
三 畢立突西門子	六八	九二	二 N
四 非來	七五	九八	三 N

五、哈格里夫特電解池 (Hargreaves-Bird cell)：氫氧化鈉中，果通入二氧化碳，即生成碳酸鈉，故由電解法可以製成碳酸鈉。氫氧化鈉之價格，雖高於碳酸鈉，然其用途碳酸鈉實超於氫氧化鈉。果電力低廉，則製造亦甚有利，而爲索爾未法之勁敵。哈格里夫特電解池，即製造此種碳酸鈉之方法也。以其所製爲碳酸鈉，故不能併入氫氧化鈉之製法中，又因其爲電解，說明便利上，而不能不附見於此。

哈格里夫特電解池亦爲隔壁法之一，頗與唐生電解池相似，如第十八圖所示。器爲鐵製大箱，而貼砌以磚，長約十呎，深四呎，幅二呎，具炭極十二至十四。A 爲陽極製於人造石墨，陽極之兩側，立一銅網或鐵網，C 爲陰極，網上附以石綿或水泥所製成之隔壁D，以分此池爲三部。食鹽溶液則充於AC間，爲隔壁所障不致流入外室，故兩室皆空。由電解所生成之氫氧化鈉則自隔壁滲出於壁上，自S噴入二氧化碳及水蒸汽，即起作用而爲碳酸鈉；由水蒸氣吹落凝集於室中，而自b導出。碳酸鈉密度爲一呎中一百五十克。而食鹽之分解率爲百分之六十六，電流密度爲每平方呎二十安，電壓則爲四至四·五，此電池之能力每二十四小時內能消費食鹽二四〇磅，而生成二二〇磅之無水碳酸鈉，或五八〇磅之結晶碳酸鈉，及三六〇磅之漂粉。

由此所得之碳酸鈉，不含有食鹽，爲其特長。



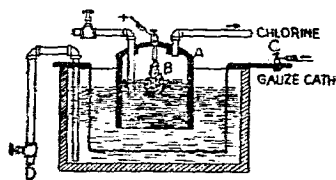
第十八圖 哈格里夫特電解池

**鐘罩法** 鐘罩法 (Bell process) 者不以隔壁隔斷兩極間之交通，而以陽極懸於鐘罩內之方法也。其原理即使鹽水自陽極流向陰極，使其速度正足以阻陰極生成物之彌散以向陽極。其裝置甚為簡單，第十九圖所示者，此簡式之一也。然電流之密度甚小，且電池亦不甚大。陰極附近所生成之氫氧化鈉溶液，甚為稀薄，而鹽則甚多，故其蒸濃頗耗火力，似少工業上之價值。然在燃料極賤之所，則亦可以成立。圖中 A 為鐘罩，上具有氯出口及食鹽水之注加口，B 為炭極之陽極，C 為鐵網，即為電池之陰極，D 為生成物之流出管。

鐘罩法之各式約如下列。

一、奧息突電解池 (Aussig cell) 奧息突電解池之構造如第二十

圖所示。W 槽中約懸有二十五之陶製鐘罩，外面附以鐵板，以為陰極。鐘內具一大陽極，約充滿鐘口，極製以炭，而中有孔。鹽水自孔內漸次加入，而由下面橫管之小孔以分布於器內。電解所生之氫氧化鈉，比重更大，因而下沉，自 B 取出。F 為氯之出口，A A 為連通管，使鐘內



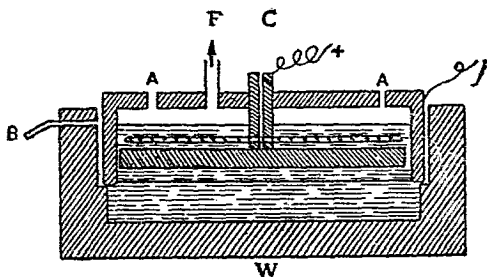
第十九圖 鐘罩法

各部分壓力平均，所得氫氧化鈉之濃度爲一呎中含一二〇克，電壓約四至五，而電流效率爲百分之八十五至九十。爲形甚小，三千馬力之電力，約須二萬五千之電解池，且器須保持水平，均爲其缺點。

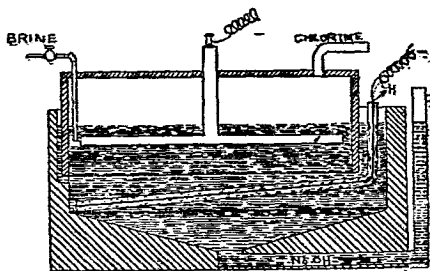
二、畢利突來甘電解池

(Billiter-Leykam cell)

畢利突來甘電解池者鐘罩法中之最進步者也。蓋由奧息突電解池改良而得。陰極不附於鐘旁，而位於鐘下，且有包被之石棉管，以集所生氫。鐘邊電流之方向，及電解物之方向無變遷，故電流密度



第二十圖 奧息突電解圖



第二十一圖 畢利突來甘電解池

平均，電解物之流動亦平均。而食鹽得以一定速度加入，以勝此陰極上升之彌散。電流密度甚大，每平方呎上，約六十安。所得之氫氧化鈉濃度亦甚高，約為百分之十二至十五。電流效力為百分之九十五，適於大規模之裝置。

**錄極法** (mercury cathode process) 者以錄為陰極，使電解所生成之鈉與錄合而成為錄劑。其溶於錄中也，不僅溶存，且與錄合而成一種化合物，而成固態。其成分約為百分之一·八九，然實際上則不能達此數，約為百分之〇·二。溶液中之氯本有彌散以達陰極與鈉作用傾向，所幸濃食鹽溶液中之溶存氯甚為稀薄，故以充量之電流密度電解之者，則此作用所耗之電力甚微也。

錄極法比諸上列各法，優劣各半，茲列如次：

一、優點

1. 所得之氫氧化鈉，濃度甚高，約可得百分之二十四以上。
2. 電流效率極高，能達百分之九十五。

3. 品質極佳，氫氧化鈉之純度，可及百分之九十九，混入之食鹽及碳酸鹽不過百分之一。

4. 電解池內無隔壁，故其內抵抗甚小。

## 二缺點

1. 水銀之價甚昂，而其使用量則甚大，六千馬力之工廠，所需之錄量為七十噸。

2. 分解電壓更高，在隔壁法所須電壓，平均為三·八，而此電池須四·三電解。

諸缺點中所須之錄，於設置之初，須購入多量，固為耗費之一端；然其所得濃度，過高於隔壁法者，其損失可由濃縮之節費而補之，故與其他方法有競爭餘地。

錄極法中之各式，約為下列各種：

1. 客斯納克納電解池 (Cashner-Kellner cell) 池為粘板巖之石片所成之箱，長約四呎，深六吋，寬亦四呎，中具兩隔壁，分全池為三部分，底上具兩槽，隔板則深入槽中，而不達槽底，留一空隙。盛錄少量於箱內，被於箱底，足以封閉隔板下所留之小隙。全池置於偏心盤上，旋轉時，電池即起振盪，水銀即能往反於三室間，而水銀面上之液體，則因兩板與底部間之微隙為水銀所閉，故不能

流通。內外兩室，各貯濃食鹽溶液，而於中央之室則貯清水或稀薄之氫氧化鈉溶液。外部室中具T形之炭極數個，以爲陽極；中央室內，則置一鐵極以爲陰極。通入電流時，食鹽水卽起分解，氯在陽極游離而出，用吸氣機以小壓力吸出之。其底部之錄成爲中間陰極，鈉卽附着而溶入爲錄劑。當偏心盤旋轉，全池之一端每分間約以 $1\frac{1}{2}$ 吋，高低一次，外部之錄劑流入內室。在此室時，底部之錄爲中間陽極，鈉卽與水結合，爲氫氧化鈉，而發生氫，此氫卽由室上之管以出池外。鈉既離錄，錄劑復爲錄，而復返於外室。所宜注意者，則外室之電流一部分必依他道引去，只可使百分之九十通過鐵極，否則，在中央室內，錄之一部分變爲氧化錄，使錄不純而爲絕大之損失。

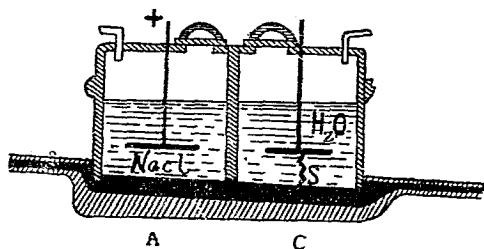
食鹽溶液經此分解，逐漸稀薄，取出於電池外加食鹽以增其濃度。然食鹽中常含有硫酸鹽，漸積漸濃，必以氯化鋇沉澱以去之。中室之氫氧化鈉溶液，俟其濃度達比重一·三時，卽取出而易以清水。

電池中，陽極之通過電流爲六百三十安，而其中之一成則不經過陰極。在陽極方面，電流密度，爲每平方呎上一五〇安，而在水銀上，則爲二一〇安。全池之溫度須維持於攝氏四十度以下，達此

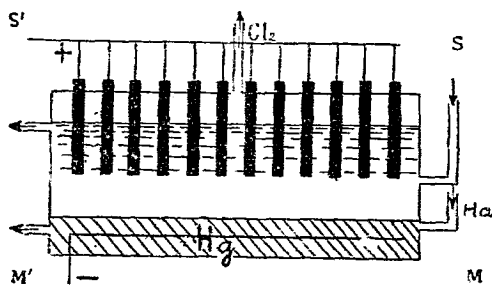
點者，則生氯酸鹽也。

此池之電流效率為百分之九十，而能效率為百分之四十七。全池之振盪在甚大之池，則甚為不便。更有一種之改良形式如第二十二圖所示。池具兩室，以隔壁而為二室，使其底面微斜，而使水銀以自然之重力流通其間。食鹽溶液下面之銻劑，漸移於右，而成氫氧化鈉。落下之水銀，再以唧筒吸上而再用之。由此方法，可不依偏心盤之裝置，而循環為用。

1. 索爾未克勒電解池 (Solway Kellner cell) 此池之構造如第二十三圖所示。陽極為多數之炭極所組



第二十二圖 索爾未克勒電解池之改良式



第二十三圖 索爾未克勒電解池

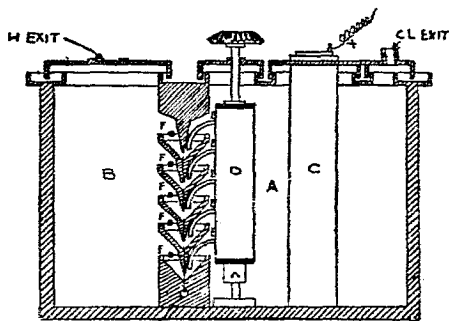
全池之振盪在甚大之池，則甚為



成，食鹽水自 S 加入，而自 S' 流出。錄則以自然重力而下降，流出於別池中，使化為氫氧化鈉。此池不須動力振盪，故其裝置極巨。其中一種不俟水銀之自然落下，而以壓榨空氣送之者，稱曰空氣壓送電解池 (Kellner Air-Pressure cell)。

三、維特曼電解池 (Widemann cell) 維特曼電

解池之構造如第二十四圖所示。為鐵板所構成，內部附以特種之硬橡皮。此橡皮含硫極富，其構造為  $C_{10}H_{16}S_2$ ，更加百分之十之石墨，其全體成分約為硫百分之三十三，樹膠五十七，粉狀石墨十。此種橡皮質硬而有彈性，能附着於鐵上，且能耐鹼及氯。全池由兩室構成，A 為分解室，與 B 以水銀槽之間隔而成。水銀槽作 V 字形，槽中水銀面能與兩液接觸，而兩液則不能流通。C 為陽電極，D 為攪拌器，器中具齒 E，浸入水銀，使其表面所成之錄劑，下沉於錄底，而復升

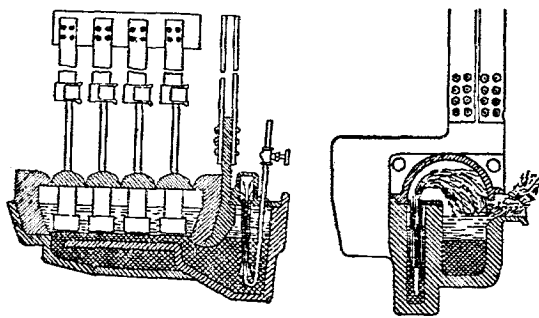


第二十四圖 維特曼電解池

於B室方面之銻面。A室貯入食鹽溶液，通以電流，即起分解，氯由出口以出油外，鈉則溶入銻內，因攪拌器之攪拌，即上升於B室之水銀面。其面上有炭粒F，而成一局部電池於銻劑中，水起急速分解。故B室之銻面，殆不能存有鈉。生成之氫氧化鈉，濃度為百分之二十，而其不純物約為〇·二。

熔鹽法 (Fusing electrolyte process) 食鹽熔於攝

氏七百七十二度，而變為電之良導體，如以電流通過此熔液體，食鹽即分解為二：自陽極發生氯，自陰極發生鈉之熔液，然鈉輕於鹽，即上浮於液面。鈉之化性強，非急移去，即復與陽極所發生之氯再為結合，而生鹽，或與空氣中之氧化合而成氧化鈉。不僅此也，熔融之食鹽，侵蝕力極大，多數之材料皆不耐其作用。所發生之熱氣，作用亦甚猛烈，金屬及電極均



第二十五圖 亞克電解池

受其侵蝕。因此熔鹽法之困難問題，乃在其構成電池之材料。超過此難者，首爲亞克氏法 (Acker Process)。

一、亞克電解池 其構造如第二十五圖所示。全爐製於鑄鐵，其盛鹽部分，附以氧化鎂或耐火磚。以石墨爲陽極，極凡四，其下部刻有溝形，以防氯之凝聚，而致抵抗增加。通入之電流甚強，約八千三百安，或八千五百安。食鹽由此強電流而熔融，氯自陽極發生，而以吸氣機吸出之；鈉則游離於陰極，陰極爲熔融之鉛，卽相溶而成鉛之合金。鉛鈉之合金含鈉甚低。由連續運動，自一方通過爐下之狹道以達於次室。於此室中，通有蒸汽管，自下噴上，室頂爲球面，由此蒸汽之噴上，鈉卽化合爲氫氧化鈉與氫氣，鉛鈉合金復爲鉛，而入於次室。鉛重而下沉，復歸於電解池。氫氧化則爲無水物之液體，而集於室之上層，而流入別器。其時，過剩之水蒸汽及氫同時化合而生燃燒，融鉛之流動速度，則由此噴出之蒸汽以調節之。食鹽則時時加入，爲完全之連續工作，所得之成品極爲純良，可及百分之九十九；其餘尚有百分之二之碳酸鈉及食鹽，碳酸鈉由空氣中之二氧化碳而成，食鹽則機械的帶入者也。

此式之特點，爲生產量之巨，較諸溶液法之用同大之電池者，產量蓋數倍之也。且所得之氫氧化鈉，不必再爲蒸濃，食鹽不須製爲溶液，皆其特點之一。而其缺點則爲電力之耗費更巨，所得之氫甚爲稀薄，由吸出之故，常含有二十至三十倍之空氣，以之製爲漂粉，須特別之吸收器，用這因之甚狹。

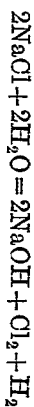
陽極之對於氣之侵蝕抵抗亦尙強，爐之生命則甚短，在善良狀態下，亦不過能維持七八個月。於其起始及終息時，更須注意，設非緩緩從事，使其漸熱，或漸冷者，爐即裂矣。

爐之溫度亦不宜過高，稍高於食鹽之熔點可矣。過高則生一種之霧，爲  $\text{Na}_2\text{O}$  之化合物所構成，使電流之效力減低。

一、服丁電解池 (Vantín cell) 食鹽之熔點甚高，故混以他種之氯化物，使熔點降下，且以熔融之錫爲陰極，使鈉入其中，再自此錫以製氫氧化鈉。

二、亞希克洛夫特電解池 (Ashcroft cell) 此爐之陰極仍用熔鉛，而以強磁力使熔鉛循環，所生成之鉛鈉合金，製取氫氧化鈉後，再以復於池中。

總結 總觀上述各法，在熔鹽法及鍊極法中，其直接生成物為鈉與氯。鈉於別室中或別器中，加水以成氫氧化鈉及氫。在鐘罩法及隔壁法則所生成之鈉，在電解池之陰極室內，則已變為氫氧化鈉，而產出雖似不同，要其結果，吾人之所得者為氯、氫及氫氧化鈉三者而已。果以方程式示其結果者，則



而所以成此反應者，則電能也。此三種生產物中，氫氧化鈉為吾人製造之目的所在，固為重要生成物之一。氯亦有重要用途，如礦物之精煉，漂粉之製造，皆有相當價值。而其發生之氫往時各電解池多任其逸散，自後硬化油法興，須氫甚多，乃為唯一之大源，皆不可輕視者也。

電解法所得之生產物各有其用途，且所得之氫氧化鈉純於以石灰沉澱碳酸鈉者，尤可稱為後起之秀，足以壓倒前法。而電力之價果廉，則氫氧化鈉溶液，通入碳酸氣，即可以得純粹之碳酸鈉。不特路布蘭法當受其壓迫，即後起之索爾未法，亦當為之壓倒矣。實際上不然者，則氯之需要，恆少於氫氧化鈉；因之氫氧化鈉盡量以製出者，氯之產生，先陷於過剩，供求不相應。果棄此氯，則電解工

業失其出產之半，費用將盡由氫氧化鈉負擔，而亦莫由成立。故鹼之需求雖大，電解法之生產雖良，終不能盡量發展，與索爾未法得有存在之餘地；不然者，則路布蘭法以索爾未法之出現而壓倒，曾幾何時，索爾未法自身，亦將爲明日黃花矣。

## 第四章 鉀鹼

### 第一節 鉀鹼之種類及性質

鉀鹼之種類 鉀之爲物，類似於鈉，故其化合物亦頗似鈉之化合物。鈉鹽之中，碳酸鈉及氫氧化鈉，皆爲酸性反應，而鉀鹽亦然。故此所謂鉀鹼者，並碳酸鉀及氫氧化鉀而言也。重碳酸鉀亦附見於此。

碳酸鉀之性質 純粹之碳酸鉀爲白色粉狀，商品之不純者，則爲褐色或赤色塊狀；其自沸騰溶液中結晶而得者，含有三分子之結晶水。熱至攝氏百度，卽失其二分子；至一百三十度則完全失去而爲無水物。潮解性極大，甚溶於水，百克之水，在攝氏五十度時能溶一百一十克之碳酸鉀；而於百度時，則能溶一百五十六克。熔點爲攝氏八百六十度；然其與碳酸鈉混合時，熔點卽降至六百九十度。故其混合物常用爲熔劑（*fusing mixture*），分析化學上用以處理不溶物質。碳酸鉀亦爲

弱酸與強鹽基所成之鹽，故與碳酸鈉相似，水溶液現強酸性。

**氫氧化鉀之性質** 氫氧化鉀爲白色固體，潮解性極大，溶於水中時，生多量之熱，具強鹼性，能腐蝕多種之有機物，如皮膚、羊毛等，其固體及水溶液均能吸收碳酸氣而爲碳酸鉀，故常用作吸收劑。其熱沸飽和溶液降冷，即生二水物之結晶  $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

## 第二節 鉀鹼之製造

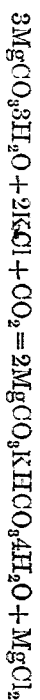
**碳酸鉀之原料** 碳酸鉀之製造原料，大別可分爲三種：一爲礦物質，一爲植物質，一則爲動物質也。礦物原料中以岩鹽層中所產之氯化鉀爲大宗，其他長石及硅酸鉀亦原料之一，植物則以木灰及甜菜糖蜜爲主要原料。動物則羊毛之洗液也。

### 礦物原料之製法 分述如下。

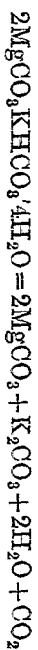
一 **路布蘭法** 應用於碳酸鈉製造之路布蘭法，亦能應用於氯化鉀而製造碳酸鉀。其方法原理已述前編；可以參考而得。吾人於此須附帶說明者，則碳酸氫鉀之溶解度大於碳酸氫鈉，不能自母液內結晶而出，故不能用索爾未法以製碳酸鉀。



二 氧化鎂法 此法亦曰勃勒奚特之氧化鎂法 (Prechts' magnesia process) 以氯化鉀與含水碳酸鎂製為糊狀，而通入二氧化碳，使起作用，則吸收二氧化碳，而氯移於鎂，以式示之。



鉀則成碳酸氫鉀而與碳酸鎂相合而成複鹽，洗以飽和碳酸鎂溶液，於加壓下熱至一四〇度，此複鹽即分解而生碳酸鉀。



三 哈忒氏法 哈忒氏 (Hart) 法者，處理硅酸鈉之方法也。以硫化鉍加入，共熔以後，以酸浸出再以製鹼。

植物原料之製法 分述如下。

一 木灰 燃木為灰，濕之以水而製為塊狀，置於孔底之器內，而以水浸漬其溶液，約含百分之二十至二十五分之碳酸鉀，蒸發使乾，再於煨製爐中煨之，以氧化其中所含有機物，其所得之生成物內，約含有百分之五十至八十之碳酸鉀，其餘則為硫酸鉀，氯化鉀，碳酸鉀及其他鹽類。木之主

成分爲木質纖維，以碳氫氧爲主體，所含之礦物質甚少，故燃木爲灰，所得者只木之百分之三四而已，少者竟不及千分之五。而其所含之鉀鹽更低於是，多者不過木之千分之六七，而其低者竟不及萬分之五。故自木以製鹼，收穫極低，非在森林地帶，產木極多而用途甚缺，或無運輸之便，木價極廉者不可。往時鉀鹼之原料雖全恃於此，自德之岩鹽層中之氯化鉀利用以後，此法已漸廢，今唯於北美之北部，及俄國匈牙利等，尙有此工業耳。

加拿大及美國所產者以榆、楓、落葉松、樺木之灰爲主，俄國則以向日葵及羊梗之灰爲主，其焚木也燃燒全樹木而成。其以薪柴爲主燃料之地方，則此種爐灰亦爲常用原料之一。自木灰以製鹼之法甚爲簡單，工程約可分爲三段，卽浸出、煎熬、及淨製是也。

(甲) 浸出 浸出所用之器甚爲簡單，爲二重底之木桶，上底之面，鋪之以藁，作濾層，而入灰其上，約及桶高四分之三，灌之以水，使滿其餘四分之一，而浸出之。若干時間後，卽開其兩底間之出口，以放出其液。灌水於乾灰時，灰常固着於桶壁致浸出不完全，故通常多加少量之水於灰中，攪拌使全體潤濕以後，再灌水浸之。浸出法多用數桶並列，新灰所得之液約爲  $20^{\circ}\text{E}$ ，卽可以移於蒸

發。然木灰之中，尚含有殘餘之鹼，故更作第二次之浸出，其所得者甚為稀薄，不便直接蒸發矣。取第二次浸出液後，更為第三次之浸出，其所得較諸第二次所得益稀矣。數桶並列，以此第三浸出液，加入已取第一次液之桶內，再以浸新灰，而後以供蒸發，順次進行，蓋亦一種逆流浸出法也。使新水常入於含量最少之灰而終於新灰，故浸出甚完全，而所得亦濃厚。大規模之製造者，則廢桶而用池，以抽機循環之。木灰浸取碳酸鉀以後，所餘之主成分為碳酸鈣，及磷酸鈣，仍有肥料之價值，可以供玻璃製造之原料。

(乙) 蒸發 入前法所得之灰汁於鐵製敞鍋中，而自下加熱，水分漸失，而容積縮小，俟其減少，更加入灰汁，再蒸發之。逮其至相當濃度以後，即中止加入，而再加強熱，使灰汁稠厚而成糖漿狀，時時取少許，察其冷凝與否，如其冷即凝結，即滅其火而攪以鐵棒，令凝為塊狀。此法固極簡易，然碳酸鉀厚結於鍋底，正如碳酸鈉之蒸發，有同一困難。此厚積之層，既為熱之不良導體，徒耗燃料；加以所結極堅，非以斧鏟等不能剝脫，尤損鐵鍋，故近時多用液面加熱法以蒸發之。其製造器為一種之反射爐，灰汁盛於狹長鐵鍋內，火爐所生之焰及熱，由爐內之拱面以反射於液上，水分與火焰共入

煙囪以出爐外，或更通入第二鍋之底，以作預熱。此加熱法，效率高於前法，而無攪拌之煩，且不致凝結於鍋底，尤爲特長也。

(丙)淨製 前法所得之碳酸鉀，多爲褐色，含有少許之有機物，而此褐色多由葉來，故更須置於反射爐中灼之，則有機物皆炭化，色素亦消滅而成白色，或爲藍白色。此藍色者因灰中少量之錳而來，鹼中之錳與鉀融合而成錳酸鉀之故也。當有機物未盡時，錳不與鹼熔合，故其藍色之現，卽足以證有機物之已盡。上法所得鹼中，常含有少量之水分，故其溫度不可驟升，且須攪拌，令其不凝結；最初因有機物之還原而現黑色，及溫度漸升，此黑色之碳盡皆氧化，復轉爲白。灼熱之溫度，不可過高，蓋碳酸鉀之熔點雖高，而製取之鹼中，尙含有少許之氫氧化鉀及鈉鹽，使熔點下落，溫度一高，卽熔融爲液。而英國之製法，於浸出灰汁，加有石灰者，其所含之氫氧化鉀益多，更易熔解，其所製者，多不能加灼熱工程也。故其製品多爲灰色，或赤色褐色，僅蒸發而得者耳。灼後之碳酸鉀，冷後卽裝入密閉之桶中，使不吸收水分，蓋潮解性極強故也。

總上所述，自木灰以製碳酸鉀之工程亦稍詳盡矣。自氯化鉀之原料發現以後，此種木灰法自

世界眼光視之，似已無存在之餘地；然氯化鉀之分布在地球上甚不普及，而局於一方，故在氯化鉀之產出區域，自不成問題，而在他國無此產品者，則亦尚有存立之餘地。誠以地球上植物之分布最廣，所含之高低雖由植物而殊，實則植物莫不含有，固不限於木灰者也。俄國以取油目的，而廣植向日葵，向日葵葉之灰即為碳酸鉀之原料矣。日本不產氯化鉀，而其煙草之莖，即為碳酸鉀之原料矣。其他雜草小木之灰，果能集而利用之者，莫不可以得碳酸鉀。在吾國，產煙草非少，而南方地方之以雜木、雜草及禾葉以為燃料者，所耗極大，所得之灰甚多，果集而製出之者，亦未始不成一種小工業。故此節所述亦略詳，或亦可為從事者之參考。日本所用裝置自煙草灰以製碳酸鉀者，竈凡四鍋，位於四角，而有共通之煙囪於中央。鍋為鐵製，直徑三尺，深亦如之，以入灰汁。而其下各設四門，以煙草之莖為燃料，以蒸發灰汁。此燃料所成之灰，即為灰汁之原料，故其加熱，不另須燃料。煙草之莖極易燃着，故不須通風甚大之煙囪。且通風過甚，燃成之灰多隨風飛出，反致損失也。

(丁) 糖蜜 此法應用於甜菜糖之副產物。在昔糖蜜多以水稀釋後，釀酵以製酒精，今則多用下法以製碳酸鉀。即加入石灰，中和糖蜜後，蒸濃之，再置於反射爐中使其碳化，而結為小塊狀，其成

分約爲：

碳酸鉀

三〇——三五%

碳酸鈉

一八——二〇%

氯化鈉

一八——二二%

硫酸鉀

六——八%

不溶物

二八——三五%

將此塊狀物，以水漬之，蒸發至  $74-82^{\circ}\text{TW}$  時，澄置約二小時，硫酸鉀則結晶而出，與下澱之泥狀物相合；冷降則氯化鉀亦結晶而出。再加熱蒸至  $127^{\circ}-142^{\circ}\text{TW}$  而冷之，初時氯化鉀更爲析出，取其液再爲冷下，即得一種之複鹽  $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 。濾取此結晶，溶於熱水中，而蒸發至  $170^{\circ}\text{TW}$ ，含一分分子水之碳酸鈉即結晶而出。將此母液與前次複鹽之母液相加，再蒸發之，終即煨製而得碳酸鉀。其成分約爲

碳酸鉀

八〇——八四%

碳酸鉀	八——	一〇%
氯化鉀	三——	四%
硫酸鉀	三——	四%
硅酸鉀及其他	〇·六——	二·二%

德國之甜菜糖工業最盛，故此製造，亦以德國為盛。

碳酸鉀之精製 自植物原料以製得之碳酸鉀，含多量之雜質，約略舉之，為硫酸鉀，氯化鉀，硅酸鉀，碳酸鈉，磷酸鉀，氧化鐵，氧化鋁，及其他鹼土屬之鹽類。熱灼以後之碳酸鉀，色雖絕白，而其內容之不純仍如故也。今試列各種商品之分析表，以產出之國而類之如次：

產地	碳酸鉀	氫氧化鉀	含鉀全量換算為碳酸鉀	碳酸鈉	硫酸鉀	氯化鉀
美產(一)	六八·〇〇			五·八〇	一五·三〇	八·一〇
美產(二)	四一·七〇	四六·六〇	一〇八·〇〇	一·四〇	四·〇〇	二·〇〇

美產(三)	一九·四〇	四四·四〇	八七·八〇	八二〇	一六·一〇	五·六〇
俄產			七三·五〇	三〇〇	一四·一〇	二〇〇
德產(一)			五一·八〇	五·六〇	二六·〇〇	一二·〇〇
德產(二)			六二·一〇	四〇〇	一九·六〇	九〇〇

由此表以觀，可知其所含之不純矣。而其精製也，約有三法。

一 以粗製碳酸鉀為原料，和以一倍半至二倍之冷水，即發熱而成粥狀，攪拌以後，放置約二十四時間，令其降冷。其時，液內碳酸鉀之全部，氯化鉀及硅酸鉀之一部分，均溶入液中；硫酸鉀及氫化鉀之一部，與土金屬之各鹽，均不溶解，而存於液體。以吸液管吸取上面之清澄液，而餘存其殘渣，液中之濃度約為  $45\text{Be}$ ，而置於鐵鍋再蒸之，餘渣尚含有碳酸鉀，故以麻布袋濾取其液，或更壓搾之。蒸發之際，須勤加攪拌，攪拌得宜，則所得者殆全為粉狀，而不現團塊。乘其尚未冷透而有餘溫時，即行篩過，而盛於密閉器中。篩餘之大塊，再溶於第二回之精製液中，而再製之。此法所得固已甚純。



然能反復爲之，則硅酸鉀可以除盡，而其中尚有微量之磷酸鉀，氯化鉀及硫酸鉀，而不易得真正純品也。

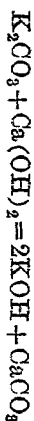
二 以粗製碳酸鉀投入熱水中，作飽和溶液，達不能再溶之濃度而降冷之，則液中所含之氯化鉀，硫酸鉀，均爲硬皮析出；取其母液，蒸發至呈混濁狀而放冷之，碳酸鉀則結晶而出，成二水碳酸鹽  $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$ ；硅酸鹽及其他不純品，則留存於液中。取此結晶與母液完全分離以後，再於鐵鍋內去其結晶水而得精製品。此法所得者更佳於前法，取去結晶後之母液，尙可蒸發濃厚，而得品質更次之碳酸鉀。

三 以粗製碳酸鉀與鋸屑共熔於倒焰爐中，使其熔解，其中所含之硫酸鉀及氫氧化鉀均轉爲碳酸鹽；取其熔融塊，溶於水中，俟其澄清，再於倒焰爐中蒸發乾固；再取其粉末溶於水中，澄清以後，取其澄清之液再爲蒸發乾固，得白色之物；更溶解於水中，而蒸發使濃，使其中所含之硫酸鉀澱出後，再蒸發其母液而得含水結晶。再自此結晶灼去水分而得純粹之鹼。此法所製者多以供純玻璃製造之用。

碳酸氫鉀之溶解度甚大，不能自索爾未法製出，故其製法以碳酸鉀爲原料，混入木炭小粒，蒸乾以後，再以水濕之。混合之量約碳酸鉀四，木炭一。取此混合之物，置於網板上，而置於箱中，上下約數層，通入二氧化碳，使之吸收，而以二氯化銻爲指示劑，檢其已否飽和。蓋二氯化銻溶液加碳酸氫鉀中，只呈白色混濁，而不生黃赤色之沉澱，可以檢知之也。俟其飽和後，再於熱水中溶出之，碳酸氫鈉遇熱即分解而發生二氧化碳，再復爲碳酸鉀，故其溶出及精製，頗爲困難。加熱之溫度不能超過攝氏八十八度，加入之量，以得飽和溶液爲止。然後去鍋下之火，而任木炭沉下，濾其液，以置於冷所，即析出結晶，使所用爲精製碳酸鈣，則所得甚純；設所用之原料，非精製品者，則更用再結晶法以製之。

碳酸氫鈉爲透明結晶，不具潮解性，亦不風化，過熱即分解而發生水汽及二氧化碳，潤濕之結晶，常濕時在空氣中已呈分解作用。故碳酸氫鈉之商品，殆莫不有正式鹽之混在，而其水溶液在攝氏七十度至八十度時，即發生多量之二氧化碳矣，呈弱鹼性而不溶於酒精。此性質，常利用以爲精製方法。

氫氧化鉀 加石灰乳於碳酸鉀溶液中，碳酸鈣即沉澱而出。溶液中則含有氫氧化鉀，其反應如下列方程式所示：



然此反應亦爲可逆反應，正如碳酸鈉之溶液中，加入石灰乳而得氫氧化鈉，達一定之濃度，則其作用即中止，而不向右進行；過一定之濃度，進行方向則逆轉，即氫氧化鉀與液中所溶在之碳酸鈣復作用而生碳酸鉀。故通常所用溶液以百分之十或八者爲宜。其製法多以粗製碳酸鉀爲原料，製成溶液，復於鐵製鍋內熱沸之，而以石灰乳加入，漸沸漸加，至達其所須量時，用吸量管吸取其上層澄清液少許，濾過，流入試驗管中，而加以鹽酸，以檢液中有無二氧化碳，即是否發生氣泡；如其尚能發生者，則更須加入石灰乳，再沸之，直至不能發生氣泡始止。石灰乳之量已達適量後，再熱半時間，使其沉澱粗大，緊密，易於下沉，後即降冷以澄清之。取其溶液入於鐵鍋，蒸發至  $20^{\circ}Bé$  後，再移於銀製皿中蒸發之，俟其稠厚作油狀，滴於冷金屬之面上，即能凝固時，即中止其蒸發，而令其凝固。其中約含有百分之十之水分，通常商品常作三種形狀：一種爲塊狀，蓋凝於蒸發鍋內，覆出於石板上，

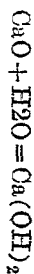
碎而得者也。一種爲棒狀，注入型中，冷凝而得者也；其一種爲粉狀，蓋在凝固時，攪碎而得者也。

氫氧化鉀以氯化鉀爲原料，得以電解法製造，其裝置原理，一如食鹽爲原料而製氫氧化鈉，茲不贅述，讀者可就第三章參考而得之也。

## 第五章 石灰

### 第一節 石灰之性質

石灰爲非晶性之塊狀物，色白，而與水作用成爲氫氧化鈣，散爲粉狀，是曰消石灰。其作用可以左式表之。



其時發生多量之熱，故以石灰投入水中，發嘶聲，且使沸騰。如以水加於石灰上，則所發之熱積而使溫度上升，能達木材之發火點。故堆積石灰於木製器中，因空氣之水分作用，往往自然發火。氫氧化鈣微溶於水，而示鹼性，故爲一種之弱鹼，其溶解度隨溫度上升而下降，故欲氫氧化鈣之飽和溶液，不宜用過熱之水，工業上因其溶解度過小，故皆用石灰乳。石灰乳者即懸浮固體氫氧化鈣於氫氧化鈣溶液中之物，溶液中氫氧隨作用而消失時，得自懸浮之固體以補充之也。氫氧化鈣之

溶解度如左表所列。(一百 c.c. 水中之克數)

溫度	
〇〇	〇・一八五
一〇	〇・一七
五〇	〇・一一五
一〇〇	〇・〇七七

氫氧化鈣之水溶液，能吸收二氧化碳而生碳酸鈣之沉澱，故久置空氣中，即生白濁；而其固體之石灰，在空氣中亦自然吸收水分而成消石灰，變為粉狀；同時吸收碳酸氣而復反為碳酸鈣，故石灰久暴於空氣中，則全部轉為碳酸鈣，而失其效用。

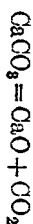


因其能吸收二氧化碳而為碳酸鈣，故以石灰調為糊狀，使其吸收二氧化碳，即凝結為硬塊。此種性質，利用於建築上，以作磚石之粘合劑。

普通之石灰石中，多含有碳酸鎂，故燒成之石灰，亦含有氧化鎂。氧化鎂亦為白色粉末，和於石灰中，外觀雖無別，然其與水化合之力更弱。純粹之石灰，當白如雪，而普通則帶黃色或灰色。致此之由，多為鐵或錳之存在，此固係於石灰石之純否，而與燃料及燒法亦頗有關係。燃料之灰與石灰混合者，則燃料之金屬鹽類自混入石灰，而在混合燒法中，以木柴為燃料者，其色常白於以煤為燃料。

第二節 石灰之製造

石灰之製造，由來已久，其原料為石灰石，而白貝殼亦可製成。石灰石為碳酸鈣，加熱於適當之爐中，達一定溫度，即起分解，而發生碳酸氣，以方程式示之：



理論上，每一克分子之石灰分解，以為二氧化碳及氧化鈣者，須八〇六卡，其溫度須在六百度至九百度間；如其溫度過千二百度，則石灰塊之外面一部分，將熔融，使水化更難，於使用上，甚為不適，故所燒之溫度，不宜過高。

燒石灰之爐，大要可分為兩種：一種為間斷窯，一種為繼續窯。間斷窯 (Intermittent Kilns) 者，燒成石灰必俟其降冷後，從新裝入而再燒之，為最舊之方法，而亦最不經濟之方法也。然近時之小規模製造者，尚多用之。普通窯以石灰石之大塊砌成，或其他之土石造成之，間亦用磚砌成者。窯多位於山坡，蓋以其裝入更便之故。第二十六圖所示，為磚造石灰窯之一種。裝石時，先以大石塊砌一拱於窯之下部，拱上留多數小孔以為火焰上升之道。拱成以後，更以石塊堆入，滿後，以燃料放入

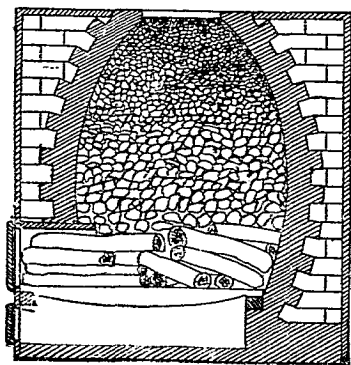
拱下，而燃之，使其溫度逐漸上升，約六至八時間，後漸熱為赤熱，約一二日後，石灰始成。於是任其降冷，乃拆毀此拱，石灰即下落於窯底，而取出之。此窯之最大缺點即其工作為間斷的，熱窯必使冷後方取出，裝新原料，而重又加熱，虛耗之燃料甚大。

吾國之舊式石灰窯，亦為此種間斷法之一種。其燃料有用煤者，層層相間，而加入之。

工業上之製造則用繼續窯（Continuous Kiln）

而繼續窯中，亦分為三種；一種為直立窯，燃料與石灰石層層相間加入，燃料之灰不與石灰分離者；一種則另設火爐，使燃料之灰，不混入石灰中者；一種則為環窯。

直立窯（Vertical Kiln）之燃料與石灰石同加者，其構造亦頗似間斷窯，特其石灰能以一定之間隔時間出之耳。窯亦多以石灰石造成，間有更附以耐火磚於內層者。石灰石自頂上加入，一

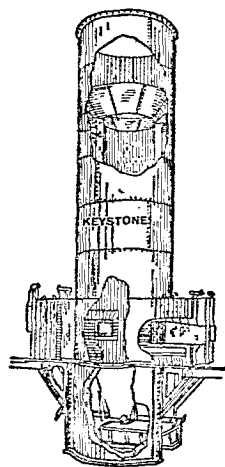


第二十六圖 石灰窯



層石灰，一層石灰石，相互的間在，而燒成之石灰，則自下面取出。火自下面燃上，故其加入與卸出爲連續的工作：不俟全窯降冷，比諸上法，耗費更省。特其燃料之灰，與石灰混合，爲一缺點。燃成以後，粘有燃灰之塊，須慎選以除去之。改良此缺點者，爲另設火爐之方法也。此種之窯，多爲鐵製圓筒，而內面附有耐火磚之層。窯外設火爐二，火焰上升於窯中，而燃餘之灰，則墜於爐下，故石灰與燃灰不相混合，品質因良。第二十七圖所示者爲此爐之構造。在爐身以下，具一降冷室，燃成之石灰，下降至此，而取出之。窯徑約六呎至十呎，高約四十呎至五十呎。石灰石自頂上加入。有時，更立煙囪，使其通風更佳，通風佳，則石灰之燒成益速故也。

燃料多用煤，油及木柴亦可以用，而尤以木柴爲宜；蓋木柴之火焰長而溫度低，故其所發生之熱，能深入窯中，而爐邊之溫度，不致過高。木柴所發生之水蒸汽，於石灰燒成上亦似有益。故製造者



第二十七圖 直立石灰爐

多好用生樹。其以煤爲燃料者，常以水溼而用之，有時於爐下射入蒸汽流，蓋蒸汽通過煤層時，卽分解爲氫與一氧化碳。此二氣體燃於窯中，更能深入，氣體燃料亦常用於此窯，如發生爐氣爲近時之最廣用者也。因其焰長而無灰，所得之石灰更爲純白，且窯身亦可更巨，因其燃燒在窯中故也。通常空氣皆自窯底通入，使其經過已成待取之石灰，以受餘熱；預熱以後，再上升於窯中與爐氣相遇而燃燒。近時之此種石灰窯，有日能製四十噸至六十噸者。

環窯者外形如環狀，窯中分爲若干室，有煙道可以互通，而入於中央之煙囪中。其加熱也，以石灰石與石灰相間加入，各室之焰道能自由關閉，使與前後分離。當一室燒成以後，卽閉其前後之銜道，而取出之。更裝入原料後，卽開其銜道，使與煙囪相通，前室所燒成之焰，經此室而出。順次燃燒，順次取卸，故對於燃料之費，甚爲節省，然勞力則甚巨耳。

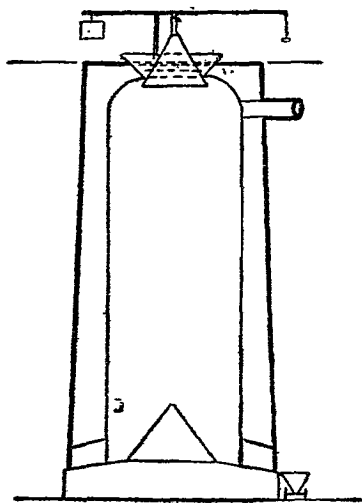
石灰亦常以旋轉爐燒之，爐如製造水泥所用者。石灰石須碎至 $\frac{1}{2}$ 吋以下，以發生爐氣燒之，所成石灰多爲粉狀，或小粒，而尤以工廠中所生之廢料之碳酸鈣，多用此法以收回之。其尤多用者，爲氫氧化鈉之工廠，蓋其以石灰乳沉澱碳酸鉀而得者也。燒成之石灰質甚純良，且廉於購塊狀石

灰。加以廢料有用途，無處理之煩，一舉而數得者也。

石灰石之製造，其目的固在石灰，然有時則在其所生之二氧化碳，有如索爾未製鹼法之所須二氧化碳，即以石灰窯所發生者，為供給之源，此在第一編中曾述及之矣。此種之窯稍異於上述者，其所發生之氣體不使逸散空中，而有管通出，以收集於定所；且其加入石灰石及燃料之口，更有特別裝置，以杜絕其逸散，或空氣之侵入，如第二十八圖，即索爾未法所用之窯也。

第三節 消石灰

石灰遇水即起作用而為氫氧化鈣，上節曾述之矣。此所成之氫氧化鈣，常曰消石灰 (slaked



第二十八圖 收回二氧化碳之石灰窯

lime) 亦曰水化石灰 (hydrated lime) 生石灰在實際上，除以為吸收水分之乾燥劑外，殆無用途；工業上之用作鹼者，皆其水化以後之氫氧化鈣，即在建築上所應用者，亦此水化以後之消石灰也。故石灰之用途，在其所成之氫氧化鈣，而不在石灰自身也。

理論上，果石灰而純潔無雜質者，則其水化所須之水，為百分之三二·一。然而普通石灰無不有雜質，或為硅之氧化物，或為石灰石（作用不完全而留存者），故其所須水量，恆小於此理論所須水量。舊時之製消石灰者，恆用過量之水，故所得者恆含有過量之水分，以致潤濕。近時之專製機械成，始能以適量之水得乾燥之消石灰。消石灰之無過量之水者，為白色之絕細粉末，可通過百目之細篩，能以紙袋或布袋貯之，而無發火之虞。

消石灰之製法，約如下述：先將生石灰碎之為小塊，約 $\frac{1}{2}$ 吋或其以下，而後以水化之。近時，所廣用之水化器，凡兩種：即克利乍水化器 (Kritzer Hydrator) 及克來特水化器 (Olyde Hydrator)。克利乍水化器之要部為數圓筒，上下相重，中有直軸，軸上有葉，以石灰繼續流入，水亦同時加入。其量則由水管活栓調節之。此潤濕之石灰，由攪拌之葉，攪拌以入於次筒，如是順次而下，至最下

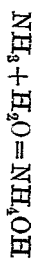
層之筒而出，則已成乾燥之消石灰矣。下筒所發生之蒸汽，上升於上筒，由是，益使上層筒內所具石灰之水化進行。其水量之多少，純由經驗配定，一般石灰中所含之氧化鈣愈多，所須之量愈多。

克來特水化器之要部爲一旋轉之盤，上具攪拌器，容量約爲一噸，所加之水可以計算而預定之。加水以後，由攪拌器攪拌之，使水與石灰混合，俟其完成以後，卽由其中中央之孔以入於漏斗，而落於器下。

## 第六章 氫氧化銦

### 第一節 氫氧化銦之性質

氫氧化銦爲鹵精溶於水中而得。鹵精爲無色氣體，具強刺激性，甚溶於水，與水結合而成氫氧化銦。



具微鹼性，鹵精之溶解度如左表所列。（七六〇耗之壓力下）

溫度	一 cc 中之重量	一 cc 之 cc 數	溫度	一 cc 中之重量	一 cc 之 cc 數
0	0.877	1.148	30	0.403	5.29
8	0.713	9.23	50	0.229	3.06
16	0.582	7.64			

由此表一窺，可知鹼精之溶解度隨溫度上升而遞減，至攝氏一〇〇度，即於沸水，則溶解度爲〇。水中本具之氫氧化氫，亦隨蒸汽上升，驅除至盡。以故吾人果欲得氫氧化鈣之濃厚溶液，必低其溫度；而具氫氧化鈣液之容器，不可受熱，而置於陰冷之所；否則，鹼精因溫度上升，而蒸出液外，至容器受強壓而破裂。

## 第二節 氫氧化鈣之製造

氫氧化鈣之原料 鹼精之原料約爲下列九種：

一、煉焦 煉製焦煤時所發生者，舊時之爐皆聽其散失，自副產爐 (by-product oven) 出，乃可以收集。

二、煤氣 乾蒸煤氣以製煤氣時，自其水洗器中可得之。

三、頁炭 乾蒸頁炭時，自其水洗器中，收回而得。

四、泥炭 乾蒸泥炭時，收回而得。

五、發生爐氣 自煤以製發生爐氣 (producer gas) 時，所收回而得。

六、煉鋼 煉鋼之鼓風爐中，所用之煤中之氮，亦發為鹵精，然因其溫度甚高，多數皆已分解。

七、製糖 甜菜糖之糖蜜中存有多量之鉀鹽，及氮之化合物，在昔恆煨燒以取鉀鹽，而棄其氮化物；近則先於蒸溜器中蒸集其氣體而導入於紅熱之磚室，使起分解，而為  $\text{NH}_3$  及  $\text{HON}$ 。

八、骨革 骨革等含氮豐富之有機質中，加以蒸溜時，自其所發生之氣體中集得之。近時骨革等廢物多用作肥料，少加工以製顏料，故此工業已漸廢矣。

九、人類之排泄物 尿含有尿酸、尿素等之氮化合物甚多，實為鹵精之一大源。集十萬人之尿，每年可製得六萬噸以上之硫酸氫，蓋尿經醱酵，即生炭酸氫，蒸溜而收集於水中，即得氫氧化銻。

十、合成 此為最新之方法，自空氣之氮及氫直接合成，或自鹵基精 (Cyanamido) 及其他之氮化物間接合成之。

以上十項中，自第一至第八項其收集之原理皆以水洗氣體，利用其易溶於水，而收集於水中，收集之裝置當各詳其製造法中，非茲小篇可以括及。故今皆不述。今僅就此所得之水，俗稱煤氣液 (Gas liquor) 者，以製得氫氧化銻之方法及第十項之合成方法如左。



**收回法** 自煤氣中所得之煤氣水中，常含有硫化銻，炭酸銻等銻鹽。其他更挾有煤焦油及石炭酸等，加熱而蒸溜之，則其中所含之揮發之銻及其易於分解之銻鹽皆分解而蒸出；及其已盡，更加入石灰以分解其餘之安定銻鹽，而再凝集於水中，即得粗製之氫氧化銻，其中仍含有少量之二氧化碳及硫化氫等，因其價廉於精製之氫氧化銻，故多數工業中，少量之二氧化碳及硫化氫不足為害者，皆利用之。通常製品中有兩種濃度，皆稱為濃厚氫氧化銻水（concentrated ammonia water）：一種含氫氧化銻約百分之十五至十八，且含有硫化物及炭酸鹽；一種含氫氧化銻約百分之十八至二十六，含有少許之硫化物，而無炭酸鹽者。第一種因其自蒸溜器所蒸得後，僅通過一逆行凝縮器，故炭酸鹽類仍復存在。第二種則通過逆流凝縮器後之氣體，更導以通過石灰乳，故其中所含之炭酸鹽大都皆與鈣合，而少量之硫化物亦因此而分解。故其品質較第一種為高。

取此粗製之氫氧化銻，以為原料，更以製成純粹之氫氧化銻，最先熱至攝氏七十度至八十度，以驅除其所含之二氧化碳及硫化物，後再之以蒸於蒸溜器中蒸之。通過逆流凝縮器以除去氣中所含水分後，再通於石灰乳中，大部之二氧化碳及一部分之硫化物皆為除去。更使通過硫酸鐵，或

氫氧化鈉之溶液，以除氣中所含之硫化物，後再通過木炭層以除去氣中所含之有機物質；有時，更使通過非揮發油或礦物油中，如是所得之砒精已甚純，而導入蒸溜水中，使之吸收，以達所需之濃度。然而砒精之與水作用，為發熱反應，即



故其吸收也，溫度漸增，而氫氧化鈉之濃度即漸減，故必以冷水減熱法減去其所生之熱。通常用蛇管以冷之。而其吸收也以多數之容器相連，以逆流法通入之；即純粹之砒精自最下之器通入，吸收其大部分後，所餘之氣順次上升，以達最高之器；而蒸溜水則自最高之器加入，由虹吸管以順次下降，如是含氫氧化鈉最高之溶液恆與新來之氣相遇，吸收容易，而濃度因高。含砒精最低之氣，恆與新鮮之水相遇，而吸收完全，逸失甚微，其濃度可至百分之二十至二十八。

所用之木炭，時時加熱至赤熱，即可以恢復其作用力，而繼續用之。

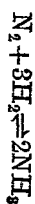
氫氧化鈉之濃度可自比重以測得之，左表即示其攝氏十五度時之關係。

直接合成法

在適宜狀態之下，氮及氫能直接接合以成鹵精，其反應為可逆的反應，如下程

比重	NH <sub>3</sub> %	一坩中所 含 NH <sub>3</sub> 之重量	比重	NH <sub>3</sub> %	一坩中所 含 NH <sub>3</sub> 之重量
1.000	0.00	0.0	0.936	16.82	157.4
0.998	0.45	4.5	0.934	17.42	162.7
0.996	0.91	9.1	0.932	18.03	168.1
0.994	1.37	13.6	0.930	18.64	173.4
0.992	1.84	18.2	0.928	19.25	178.6
0.990	2.31	22.9	0.926	19.87	184.2
0.988	2.80	27.7	0.924	20.49	189.3
0.986	3.30	32.5	0.922	21.12	194.7
0.984	3.80	37.4	0.920	21.75	200.1
0.982	4.30	42.2	0.918	22.39	205.6
0.978	5.30	51.8	0.916	23.03	210.9
0.974	6.30	61.4	0.914	23.68	216.3
0.972	6.80	66.1	0.912	24.33	221.9
0.968	7.82	75.7	0.910	24.99	227.4
0.966	8.33	80.5	0.908	25.65	232.9
0.964	8.84	85.2	0.906	26.31	238.3
0.962	9.35	89.9	0.904	26.98	243.9
0.960	9.91	95.1	0.902	27.65	249.4
0.958	10.47	100.3	0.900	28.33	255.0
0.956	11.03	105.4	0.898	29.01	260.5
0.954	11.60	110.7	0.896	29.69	266.0
0.952	12.17	115.9	0.894	30.37	271.5
0.950	12.74	121.0	0.892	31.05	277.0
0.948	13.31	126.2	0.890	31.75	282.6
0.946	13.88	131.3	0.888	32.50	288.6
0.944	14.48	136.5	0.886	33.25	294.6
0.942	15.04	141.7	0.884	34.10	306.4
0.940	15.63	146.9	0.882	34.95	308.3
0.938	16.22	152.1			

式所列：



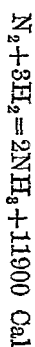
而其平衡可由下式示之：

$$K = \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{N}_2}^{1/2} P_{\text{H}_2}^{3/2}}$$

式中之  $P_{\text{NH}_3}$ ,  $P_{\text{N}_2}$ ,  $P_{\text{H}_2}$  表示各氣體之分壓，而  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  及  $K$  則表示反應常數。

由此反應方程式以觀，即知四容積之混合氣體反應而生二容積之氨精，一斑氣體生成物之容積，小於最初混合物之容積時，加其壓力，能促其進行。哈勃(Harber)氏會應用此理於二百氣壓之高壓下，以此混合氣體通過觸媒如鈾、銻等，在攝氏五百度及七百度間，得百分之三至十二之合成氨精，於其反應後之氣體中。

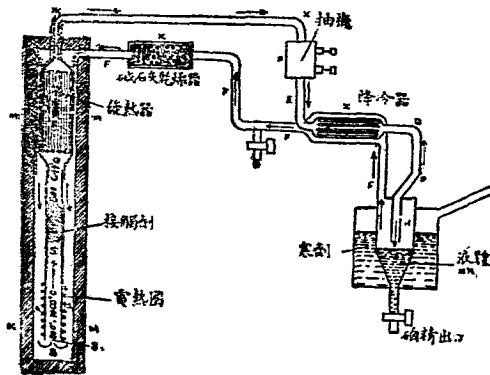
氫與氮化合而為氨精，其反應為發熱反應，如下方程式所示：



故自其混合氣體以合成氨精，不須供給多量之能，故此合成製造，不限於利用水力之區如硝

酸之合成。

此合成方法近已實現於工業，哈勃氏之裝置如下圖所示。自F管通入一容之氮，三容之氫，而以外面，而下降至電熱圈A，熱至攝氏八百度至千度，自S折入管內，而張於觸媒層B上，經過金屬細管W，由X X管以入於壓縮器P，壓以二百氣壓之高壓而送入金屬細管X以至H。H之外護以降熱劑之固體二氧化碳及醚之冷劑，降其溫度為攝氏零下六十至七十度，使H中之混合氣體內所含之鹵精冷凝為液，以積於底部，而自J出之。未冷凝之氣，自H上之F經X金屬細管之外面，以通過碳酸鈉及石灰之乾燥器而再入於M，復為循環。



第二十九圖 鹵精之合成

W管內通過已熱之氣體，故其由F F所入氣體通過外面者，皆因而得熱；預熱至攝氏四百度至五百度，故由B所出之氣體之餘熱，皆由此而吸入氣中，故管內之氣當其達X X時，已降至大氣溫度上下，而熱之損失極少。故此W之細管，常稱曰發熱器(Heat regenerator)。此已經預熱之氣體，經電熱圈A A而更熱至攝氏八百度至千度，上達於觸媒B B，因此高熱氣之通入，故B常維持於攝氏五百度至七百度間；混合氣體於此作用而成酒精，約為百分之三至七，而與未化合之混合物同時上升，而通過金屬細管W，所積之熱由此以付與新入之氣體，而入於管X X，已降至大氣溫度，而入高壓壓縮器，於二百氣壓下而通過金屬細管X，而與自H所來之冷氣，攝氏零下六十度者相遇，而失其熱。自X出經D D以入H時，氣體為一氣壓，且已甚冷，不過微高於零下六十度耳。而自H上升之氣體，則由此細管而熱至氣溫上下矣。因此之故，X管常稱曰其冷器(Cold regenerator)。下集器底之液化酒精，可自J取出，或以通入大器中，而成為氣體，新鮮之氫及氮，由O加入，故其工作為連續的工程。

哈勃氏曾作多數之試驗以求適當之觸媒，而知其最適者為銻之細粉，然價昂而費巨，故實際

上則多用鈾粉以代之。

間接合成法 以碳化鈣爲原料，是使吸收空氣之氮而成鹵精化鈣 (Cyanamide)  $\text{CaCN}_2$ ，通以過熱蒸汽，即起分解而發生鹵精。

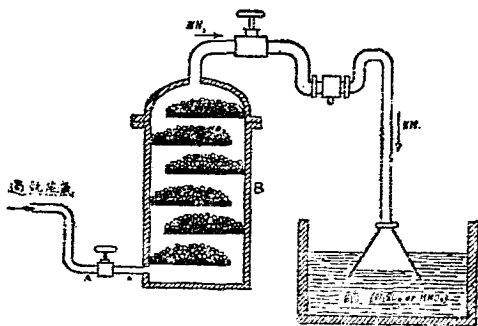


其裝置如下圖所示，蒸汽自 A 通入 B 中，B 內分爲多層，各種  $\text{CaCN}_2$  蒸汽即與之作用而成鹵精，以吸收於右面之酸或水中。

粗製之  $\text{CaCN}_2$  中含有多量之碳，故通過水蒸汽以後，所得之碳酸鈣中，含有多量之炭，故有兩種用途：一則以酸溶去碳酸鈣而得石墨，一則入石灰窯中，燒以成石灰。

碳化鈣之製造，耗電力甚巨，故其價較前者爲高。

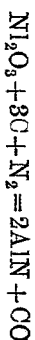
其他自金屬之氮化物以製鹵精之方法，亦甚多，而其成



第三十圖 鹵精之間接合成

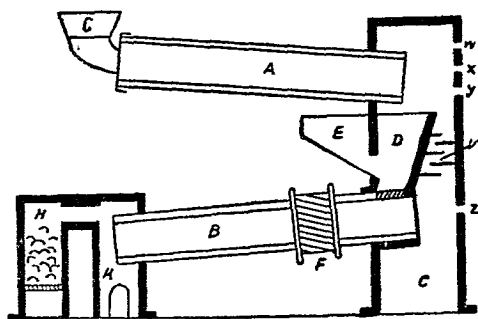
功者，只自氮化鋁以製礶精之方法。

以礶土即天然產出之氫氧化鋁在電熱爐中與煤共熱於氮中，使達攝氏千七百度至千八百度，氮即被吸收而成氮化鋁。



此反應也，始於攝氏千一百度，至千五百度而速，達千八百度而甚烈，過二千度則所成之氮化鋁，反因而分解矣。其裝置如下圖所列。

A B 爲兩圓筒以反向旋轉，粉狀之礶土自 C 以加入 A 中，而自 B 所發生之熱空氣上達於 A，以煨此礶土；自 K 所發生之 CO，使燃於 C 內所發生之熱亦上達於 A。W X Y Z 爲燃此 CO 之空氣入口，V 則爲除塵器以除去其塵埃；A 中強熱之礶土下墜於漏斗 D 中，而入下筒 B；F 爲電熱爐，熱此

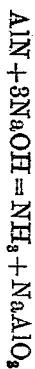


第三十一圖 製氮化鋁之裝置



礬土至千八百度至千九百度，而與H中所發生之發生氣中之N，相遇而被吸收，成灰色粉末之氮化鋁，而集於密閉器K中。其中所含之珪則因高熱而揮發。天產之礬土不純故其吸收為百分之二十六。（純粹之 $Al_2O_3$ 則可吸收至百分之四十八。）

取所得之氮化鋁加以氫氧化鈉，即發生硃精。



通入二氧化碳則仍可收回其鋁氮化鋁，亦能以酸分解之，如以硫酸即得硫酸銹及氫氧化鋁，如下方程式所示。



鋁以外之金屬，亦曾試驗，而其成爲工業者，則無有也。

## 第七章 結論

鹼之應用廣矣，鹼之範圍亦廣矣；今乃盡舉此所謂鹼者而收於此三萬言之短篇中，陋且簡，夫豈可以免？然而鹼鹼工業者化學工業之基也。其視以爲原料，如肥皂之製造，玻璃之製造者，姑不及論；或以爲精製之具，或且以爲中間物之生成製造，如石油之精製，人造染料之製造，何能脫離此鹼鹼之用？茲所舉例特示一斑耳！果吾人而詳舉各項化學工業之須用鹼者，則墨枯筆禿，且不可以盡；換言之，化學工業自始至終，能離此鹼者，實絕無而僅有也。

鹼鹼工業固化學工業之基矣，而硫酸製造實碳酸鈉之製造有以促成之，吾人於緒論中曾爲論及。鹽酸生成，實爲路布蘭法之副產，故所謂酸之工業者，又不啻此鹼工業之所孕成矣。吾人以鹼鹼並論，而在歐西所謂鹼製造（alkali manufacture）者乃合硫酸製造，鹽酸製造，而並入之也。自理論上言，故未盡當，然而事實上，碳酸鈉之製造實爲酸製造之所由發達。總結而言，則鹼工業者，

自發達途徑上，實一切化學工業之所由出。然則此區區三萬言之短篇，雖陋雖簡，而所述者，則甚重要，固不可以爲技術者之參考，而於普通人之常識，非無小補，而於初習工業者，或亦有一讀之值也。

自電化學昌明，電解工業在製鹼界中開一新紀元，空中氮氣應用之問題張，而鹵精之合成，更於舊來視煤乾蒸爲唯一之源者，另闢一廣大之天地。然茲編雖曾略述大概，然關於電化學之根本知識，則未及一字，是誠斯篇之大缺點。然以限於篇幅，故非得已。讀者而欲作根本的研求者，當別求參考也。

中華民國二十三年二月初版

(一五九三)

工學叢書 一冊

每冊定價大洋叁角

外埠酌加運費匯費

著者 高 銛

發行人 王 雲 五  
上海河南路

印刷所 商務印書館  
上海河南路

發行所 商務印書館  
上海及各埠

\*\*\*\*\*  
\* 所 權 版 \*  
\* 有 必 印 翻 \*  
\* 究 必 印 翻 \*  
\*\*\*\*\*

3

Handwritten text, possibly a signature or name, appearing as a scribble.

