

137602



軍用物質化學實驗法

金托夫 著
陳蜀生 譯

254



1
55

商務印書館發行

軍用物質化學實驗法

Walter Kinttof 著

陳蜀生 譯

商務印書館發行

中華民國二十六年十一月初版

(63722)

軍用物質化學實驗法一冊

Schulversuch zur Chemie der Kampfstoffe

每冊實價國幣柒角

外埠酌加運費匯費

原著者 Walter Kintof

上海五德蘭路七三號

譯述者 陳蜀生

上海河南路

發行人 王雲五

上海河南路

印刷所 商務印書館

上海及各埠

發行所 商務印書館

版權所有
翻印必究

(本書校對者曹鈞石)

密

軍用物質化學實驗教程之編纂，至今尚付闕如。余因各方之諄促期望，亦樂於著述是書。但尚有其他原因促余進行者，即德國全民之防空思想應建於較廣之基礎也。至嚴重時期，即德國十五歲至十八歲無抗戰能力之學生，亦須負防護國家之責任，故吾人應該使彼等有能實行此種防護。惟欲達此目的，必須灌輸防衛之基本學識，即全物質範圍之化學是也。此處吾人應使青年對於化學作戰之兵器及其對抗方法透徹認識。關於此節余欲懇切申明，此書非徒為各大學而作，其實年事較長之中學生亦可由此書中——卷首數章——得到諸多學識，俾於必要時有以應用。

關於本書內容，余特別欲作以下之說明：

I. 以下實驗，數目較通常化學課本中所含者大有增加，材料整列之次序實與大學校所用之普通化學教本之結構相稱。故本書性質可視為教本之補遺：

本書中之發火劑、烟霧劑及防毒面具之實驗部分，與教本中之無機化學部分相稱；本書之化學軍用物質本部，則與教本中之有機化學部分相稱；而屬於脂肪族之化合物，則先於環族之化合物；但間有若干材料，因欲切合實用之故，必須另行編列；例如：某軍用物質之應屬於某一定類是也。

II. 余對於本書，可能範圍內，依井然有序之原則敘述之，自不待言。職是之故，本書不僅論及各軍用物質、發火劑及烟霧混合物而已，且應研究此等物質之生成、組織及其化學反應——普通化學課本中或未論及或即論及亦不詳盡。應選何物質或實驗以充實本書之內容，並非專依其在防空或防毒上之重要為標準，乃視其與化學有聯帶關係之價值者為取捨。

III. 如有一化合物之製備，因其危險性質，不欲負其責任，則斟酌情形，或僅作理論的檢討，或僅取其化學上之根本物質而合成之，或且選一代用物質研究之。此代用物質，無論在其合成方法及其化學行為，除少數之反應外——此反應已由先前之實驗認識與本化合物之反應相同——可以視為本化合物之類似物。蓋余之意，軍用物質化學課本中用於簡單之化合物之方法，亦可移轉而用於較為複雜之組織。

IV. 使用以下實驗所舉之器具，並嚴密遵守所附之戒備方法，可使一切工作實際上不至發生危險。雖然，間有實驗，亦如普通化學課本所見具有*表記者，意即此種試驗應由有經驗之化學教師實行，自可以見教師對於學生所應負之責任。至於應用儀器及藥品，擬介紹向 Abteilung Chemie der Phywe A. G., Göttingen, 購置，蓋皆完全依余之指導而製者。

V. 本書含有若干選擇試驗，在教學上無須一一舉行，化學教師可依己意選擇之；惟應加聲明者，此選擇試驗中有數部分含

有與基本之科學試驗相稱之實用方法。

余寫是書深獲革萊斯 (Greiz) 城 Dr. Schlegel 校長之贊助, 得在其校內試驗室中作此實驗; 並得革萊斯市政府於設置藥品及儀器上供以諸多重要材料。因此謹致感謝焉。

在此余復欲致謝漢堡 “Dr. H. Stolzenberg” 化學公司及柏林 “Verlag Chemie” 供給本書之圖樣。

余獻此書於大眾, 深願有貢獻於吾青年, 使其國防思想得以增進而深固, 造福於民衆及祖國。

金托夫序於革萊斯, 1935 年七月。

目 錄

第一章 發火及烟霧物質	1
A. 發火物質.....	1
I. 黃磷發火劑.....	2
II. 鋁熱及鎂鋁熱發火劑.....	4
III. 化學滅火物.....	12
B. 烟霧物質.....	17
I. 酸烟霧.....	18
(a) 磷酸霧.....	19
(b) 硫酸霧.....	21
(c) 鈦酸霧與矽酸霧.....	28
II. 鹽烟霧.....	28
(a) 氯化銨烟霧.....	28
(b) 氯化銻烟霧.....	31
III. 有色烟霧.....	34
第二章 呼吸與防毒面具	37
A. 呼吸.....	37
B. 防毒面具.....	41
I. 活性炭之製造法.....	41
II. 活性炭吸收氣體.....	44
III. 氣體之化學上的縛住.....	50
IV. 防毒面具之過濾吸收罐.....	53

V. 一氧化碳之防禦	57
VI. 氧氣發生器	64
第三章 化學軍用物質(軍用毒氣)	72
A. 通論	73
B. 眼之刺激性物質	77
I. 溴化二甲苯及其類似之軍用物質	79
II. 溴丙酮及其類似之軍用物質	85
III. 苯氯乙酮	88
C. 肺毒或窒息軍用物質(綠十字)	94
I. 光氣	96
II. 過氯甲酸甲酯(過物質)	111
III. 硝基三氯甲烷=氯化苦劑;硝基甲烷	112
D. 皮膚毒(黃十字)羅斯特及路易毒劑	117
I. 二乙硫為羅斯特之“化學類似物”	123
II. 二羥二乙硫	130
E. 鼻喉刺激物質(藍十字)	134
I. 氯化二苯胺及氯化二苯胺(克拉克 I 及 II)	135
II. 氯化二苯胺仲團(亞當毒劑)	141
III. 二氯化乙胺(狄克)	142
注意: 具*記號之試驗只可由教師舉行之。	

軍用物質化學實驗法

第一章 發火及烟霧物質

A. 發火物質

文獻：Rumpf, Brandbomben (Mittler & Sohn, Berlin, 1932); Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, II Auflage

火在戰爭行動上之功用有二：一以盡物質毀滅之能事，一以震撼居民之士氣，使失抗志是也。自古至今莫不堅望欲達此二目的，歷史上有無數之實例可舉。

至發火之物，依當時化學知識之程度，應用各種可以燃燒易於起火之物質，惟其功效頗為可疑。近世化學對於發火之技術開一新紀元。戈爾司密特 (Goldschmidt) 氏發明鉛熱劑，授與發火彈(或稱縱火彈)、發火手榴彈以一更新之重要意義，而成爲射擊城市最危險——功效最爲實在——之戰器，蓋用飛機轟擊可以

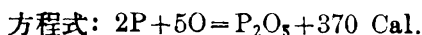
多量攜帶也。同時發火劑中惟磷（自身或溶液）至今仍得存留。

I. 黃磷發火劑

弁言：舉行以下諸試驗，用直徑 3-4 mm 之黃磷條。戴護眼鏡。用布包手。不可近前。(1) 試驗可在玻璃罩之下或在空曠之處舉行。

1. 試驗*：用鑷子取 1 cm 長之磷條，(2) 速經吸水紙使其脫水，即置一乾磁皿內。另取一同量磷條置另一磁皿內，將皿浸入 65° 之熱水鍋上使熱。

結果：乾黃磷在空氣中，先發烟，繼而自身發火，燃燒在 60° 時特速（着火溫度），經發強熱，產生五氧化磷，乃現濃厚白烟而蒸發。



儀器：鑷子、小刀、吸水紙、3 磁皿、水鍋、鐵三腳架、本生燈附橡皮帶、溫度計。

藥品：黃磷條。

2. 試驗*：置 5 cc 之二硫化碳(CS₂)於一試管中(不可近火)，取約 1 cm 長之磷條加入搖動使其溶解。用滴液管取溶液約 1 cc，注於靜置於鐵三腳架上之吸水紙 (15/15 cm) 上，加以觀察。

(1) 在燃燒中之黃磷能在皮膚上，生危險難醫之創傷。

(2) 黃磷只可用鑷子或鍋鏟取起，在水中剪斷。

結果：二硫化碳蒸發甚速，所餘之磷自己發火燃燒，惟不燒及紙。

儀器：鑷子、刀子、磁皿、試管、滴液管、鐵三腳架、吸水紙。

藥品：二硫化碳、黃磷條。

用途：黃磷之二硫化碳溶液可用以充實發火彈、發火手榴彈及發火水雷地雷等，且常加入烟脂 (Jeeröl) 及假象牙等(所謂導火線)。因發射時噴散爆發溶液，二硫化碳蒸發，所餘之磷，自然發火，使二硫化碳之蒸氣燃燒。但其效力較小，惟易於燃燒之物(碎屑)能被着火，固硬之木(如地板、棟梁等)則否。

3. 試驗*：注數滴磷之二硫化碳溶液於(a)木棉上(b)木板上。

結果：二硫化碳蒸發後所餘之磷使木棉著火，木板則否。

儀器：木板、木棉。

藥品：磷之二硫化碳溶液。

4. 試驗*：磁皿內在燃燒中之磷條(1 cm)用滴液管滴水其上(小心!手用布包好)，終則沖水於磷。——重復舉行此試驗，惟置磷於一木板上。

結果：加水於在燃燒中之磷上，初使其濺潑，惟加多量之水，能將火熄滅。——水滲入於木板，而磷乾燥後又自然發火。

儀器：鑷子、小刀、磁皿、滴液管、玻璃燒杯。

藥品：磷條。

5. 試驗*：防空之書籍中(1) 常稱濃硫酸銅溶液可以防止磷害，且將其毀滅。其作用及意義參看下舉試驗即明瞭：

於一試管中置 5 cc 5% 之硫酸銅溶液，加入 3 cm 長之磷條，於本生燈上謹慎加熱至磷融化而後止。將管動搖至溶液退色，始任其靜冷而後慮之。將所得之物連同濾紙置一銅絲網上，任其乾燥，乃在旁觀察之。

結果：融化之磷經搖動後，以粒狀分散於硫酸銅溶液中。粒之外面具有金屬光耀之二磷化三銅薄層。此濾出物初不發烟如原先之磷，但俟濾紙乾燥後，能自然發火燃燒。其故安在？

儀器：2 試管、本生燈附橡皮帶、漏斗、濾紙、銅絲網、鐵三腳架。

藥品：磷條、5% 之硫酸銅溶液。

用途：水及硫酸銅溶液既皆不能除黃磷發火之害，則屋頂地板，欲使不受磷發火彈之侵害，首要盡除碎屑，並加防火塗料，或將地板及棟梁浸染防火塗料（比較第10頁）(2)，依此法處理之地板，可任磷彈在上燃燒，或則用水將磷火熄滅，而後迅速將彈移置空曠中。磷不能向下發生火害，因無氧氣之供應也。

II. 鋁熱及鎂鋁熱發火劑

弁言：鋁熱劑，異於磷發火劑，無需空氣氧之存在。但使其

(1) 譬如：Luftschutzzfibel (Verlag "Offene Worte", Berlin, 1933)。

(2) 曾經以機械方法將木面用漆管塗料等敷上或用鐵板及石棉包蓋者除外。

發火需要點火媒介，乃一點火混合物依下列試驗配製者。

△ 6. 試驗：取 5 g. 之鐵粉及 5 g. 之高錳酸鉀⁽¹⁾ 粉末，用調藥刀在一磁皿內調和之。用刀尖取少量之此混合物置於一小石棉板上，觸以不發光之本生燈火或以在燃燒中之自來火柴。

結果：鐵及高錳酸鉀之混合物迅速燃燒淨盡。在此高錳酸鉀乃供氧之原。所發生熱量至大。此混合物謂之『點火媒』(Ignit)，將常在以下之試驗中作點火媒介。

方程式： $2\text{Fe} + 3\text{O}_2 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 196,5 \text{ Cal.}$

儀器：磁皿、小刀、調藥刀、石棉板、本生燈附橡皮帶。

藥品：鐵粉、高錳酸鉀粉末、自來火柴。

7. 試驗*：在七磁皿中，將下諸劑，依序混和：

11 g 鐵粉(熔點 1525° ，沸點 3235°)與24 g 氧化銅

13 g 鋅粉(熔點 $419,4^\circ$ ，沸點 906°)與16 g 氧化銅

19,6g 鋅粉 與16 g 氧化鐵(Fe_2O_3)

5,4g 鋁沙(熔點 659° ，沸點 1800°)與16 g 氧化鐵

2,7g 鋁 與12 g 氧化銅(小心)

2,7g 鋁沙 與12 g 氧化鋅

3,6g 鎂沙(熔點 650° ，沸點約 1100°)與 8 g 氧化鐵(小心)

將此混合物各置小石棉板上，以玻璃棒在堆之中央作一孔洞，

(1) 相似之混合劑：11 g 鐵粉 + 12 g 氯酸鉀粉或 5 g 鋁粉 + 10 g 高錳酸鉀粉。

填入點火媒，點火（小心！用安全眼鏡與手套！退離！）觀察劇烈之反應！研究其生成物之色，并時用磁鐵試之。

結果：(a)依原素 Mg, Al, Zn, Fe 及 Cu 之次序每原素能使其以下之原素自後者之氧化物中分離，并能自身與此分離之氧結合。若無點火媒，則此混合物皆不能發火（如用本生燈火焰或火柴）。

(b)由此種變化作用所發生之熱，足以融化所生之鐵，并能使銅揮發。(1)

據準確之量計(2)，每一原子之氧要能合成以下之氧化物所發生之熱量為：

MgO.....145,8 Cal.

$1/3\text{Al}_2\text{O}_3$131,1 Cal.

ZnO..... 83,0 Cal.

$1/3\text{Fe}_2\text{O}_3$ 65,5 Cal.

CuO..... 33,0 Cal.

依以上之觀察并上表所列可作定律：『當不同之原素與氧相遇時，所合成之氧化物，必為其在所處之溫度之下，能發生最大量之熱者。(熱力學定律)』

儀器：7 磁皿、調藥刀、7 小石棉版、玻棒。

(1) 銅之沸點為 2305°C

(2) Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, II. Auflage.

藥品：見試驗，此外點火媒、火柴。

注意：以上所製之混合物中，以氧化鐵與鋁用爲發火劑最爲適合。此乃於 1894 年戈爾司密特（Goldschmidt）氏所發明，並命名曰『鋁熱劑』（Thermit）(1)。歐戰時各方試驗加添含氧較富之化合物（二氧化錳、二氧化鉛、硝酸鉬等）於鋁熱劑之中，使其發火及作用程度更形劇烈（比較試驗 8b 所用之混合物）。但結果指示此項加添物全不需要，因由其所發生之氣體(?) 反足以危害發火劑之功用。如將鋁熱劑用木或玻璃棒緊壓於洋鐵罐之中，則鋁熱發火劑之功用可以增加。

8. 試驗*：（鋁熱發火劑之仿製）：

用一調藥刀，在磁皿中，細密混和：

(a) 7.5g. 三氧化二鐵 (Fe_2O_3) 或 (b)(2) 10g. 三氧化二鐵 (Fe_2O_3)

2.0g. 鋁粉

6g. 鋁粉

6g. 鐵粉

20g. 硝酸鉬粉

及 4g. 硝酸鉀粉

上二混合劑可各裝於發霧罐（圖 11）內，并以一端磨平之玻璃棒壓緊。劑中穿一洞，裝入點火媒。以火柴或在燃燒中之鎂帶

(1) 工業用途最要爲銲接鐵軌。

(2) 此混合劑在此用作比較，歐戰時俄方曾用相似之物以充填發火彈（見 Rumpf, a. a. (1), 66 面）。

點火!磁皿置一沙盆內!

儀器: 磁皿、調藥刀、一端磨平之玻棒、發霧罐、本生燈附橡皮帶。

藥品: 見方!此外點火媒、火柴或鎂帶。

9. 試驗*: 用鍋鈹取一在劇烈燃燒中之發火劑(試驗 8)(1)
(手及眼均須防護!) 擲之於一半盛清水之罐內,而罐則預置盆沙上。

結果: 在燃燒中之發火劑在水中不能熄滅反能穿過罐之底板。何故?

儀器: 鍋鈹、罐、沙盆。

藥品: 發火劑或 Mox - 磚, 點火媒, 火柴或 Mox - 火柴。

10. 試驗*: 如此之發火劑,當其在劇烈燃燒中,噴以水花。
(底套及防護如前!學生須離開 5-6 m!)

結果: 加水使發火劑燃燒更形劇烈; 灼赤之流質金屬因之四濺!

儀器: 沙盆、噴水瓶及橡皮打氣球。

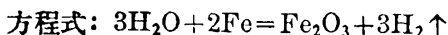
藥品: 一如試驗 9。

欲理解試驗 10 之結果,可行以下之試驗。

(1) 此處及在以下試驗中可用莫克斯磚($\text{Mox-Briketts der Mox-G. m. b. H., Berin}$)以代發火劑。其中一包殼內藏 50 g 之鋁熱劑。點火可用 Mox - 火柴或點火媒。

11. 試驗：於一由高熔點之玻璃製成之試管內，貯 $1/2$ cc 之自來水及一指甲蓋堆量之鐵粉，將試管傾斜夾於鐵架之上，并沿管長裝入 10 cm 長之鐵粉一層，厚度適合試管之半徑。試管塞以具一孔及一導管之橡皮塞，導管引至一水槽；先將長層之鐵粉加熱，燒至灼赤後，燒試管底部之水使其蒸發。試管內所發生之氣由導管導入水槽上倒置盛水之 150 cc 直立玻璃筒中，所發之氣可用本生燈火試之。（小心！）

結果：水蒸氣與灼熱之鐵相作用發氫氣。



儀器：鐵架及鉗、本生燈附橡皮帶、試管、一孔橡皮塞、導管、25 cm 連接橡皮管、引氣入管、水槽、150 cc 直立筒、玻璃片。

藥品：鐵粉。

注意：水蒸氣與鋁及鎂能有同樣之作用，惟較為劇烈！

12. 試驗*：置一木板於沙盆內，木板上堆如試驗 8 所製之鋁熱劑之一種，或一塊 Mox - 磚并點火。

結果：燃燒中之鋁熱劑使堅固之木板發火燃燒！流質之金屬（鐵）向下蝕穿木層！與磷製發火劑之異點！

儀器：沙盆、松木板 $20 \times 10 \times 1$ cm。

藥品：鋁熱劑如試驗 8 或 Mox - 磚，火柴，點火媒或 Mox - 火柴。

13. 試驗*：於乾燥之松木板上(20×10×1 cm) 敷抹明礬，水玻璃，氯化鈣或氯化鋅之溶液，靜置使乾，重復舉行試驗 12 於此木板上。

結果：經用鹽溶液所敷抹或滲浸之木，只能被鋁熱劑灼成黑炭，惟不至發火燃燒！防火塗料，滲浸劑。(1)

儀器：如試驗 12。

藥品：如試驗 12 外加 20% 之氯化鈣及氯化鋅溶液，5% 之明礬液，水玻璃。

注意：如向燃燒中之鋁熱劑噴水，起始火勢必因氫之生成而加劇，(2) 繼續加多量之水，方能將火撲滅。危急之時，如樓板曾用難燃之塗料敷抹，則可任鋁熱發火彈在上燃燒，(3) 燒畢用水或化學滅火劑熄滅之，至此彈燒餘之赤熱鐵餅亦可用水灑之。

再注意：鎂鋁熱發火劑 (Elektron-Thermit-Brandsätze) 乃發火劑之裝於鎂鋁合金 (Elektron metal) (爲— 97% 鎂及 3% 鋁之合金) (4) 製成之盛器內者。鋁熱劑在器內燃燒所發生

(1) Rumpf (a. a. O.) 分別敷抹與滲浸二法：依前法防火劑即鹽液只將木板上層 2 mm 濕透，惟依後法則防火劑可滲透木之中心。

(2) 此舉對於鎂鋁熱劑作用尤烈！

(3) Luftschuttfibel (Verlag Offene Worte) 64 頁擬用乾沙以罩燃燒火彈，此并非能將火撲滅但能壓滅火力。如此用沙所罩之火彈可用鐵抄起引至外面，置沙地上，或不能燃燒之物上。

(4) 鎂鋁合金，因其質輕及其優良化學及物理性質，應用於製造汽車、飛機、飛船及機器者甚廣。

之高熱，高過鎂鋁合金之融點及燃點，故能使其燃燒而發生巨光及熱。

欲表演此性質，可作以下二試驗：

14. 試驗*：市購之鎂鋁合金或鎂片⁽¹⁾ (10×0.5 cm) 可用銅鈹取起，置本生燈火中灼之(底套用石棉或沙)，既燃燒之金屬乃置一小木板上，以滴液管將水滴下(手及眼均須防護!)。以噴花之噴水器噴水其上! 最後將在燃燒中之金屬浸於燒杯中之冷水中。(防護!)

結果：燃燒之鎂或鎂鋁合金，立刻使乾木發火。合金在燃燒中若濺滴以少量之水，則其燃燒更形劇烈如爆炸式。加多量之水可以滅火，蓋使合金之溫度低降至其燃點之下也。

儀器：銅鈹、本生燈附橡皮帶、沙盆或石棉底套、滴液管、燒杯、木板、噴水器。

藥品：鎂鋁合金或鎂。

用途：鎂鋁熱劑發火彈燃燒時可用水濺，以加其燼燃速度，同時并無金屬濺出。此似因水分壓入流質金屬體而化蒸氣。

15. 試驗*：用 2 cm 闊 10 cm 長之鎂片⁽²⁾ 小心以銅鉗捲之使成一直徑約 3 cm 之環，直接置環於盆沙上或置沙盆中噴霧罐之蓋上，用試驗 8 所製之鋁熱劑裝入環內，并以玻璃棒壓

(1) 汽車修理處時有少量廉價出售。

(2) Schering-Kahlbaum 目錄第 02344 號。

緊。(1) 點火用點火媒或火柴。(防護!)

結果：鋁熱劑點着後可使鎂發火燃燒：仿製之鎂鋁熱發火劑！

儀器：沙盆、銅鉗、舊噴霧罐之蓋、玻棒。

藥品：鎂片、鋁熱劑，如試驗 8，點火媒及火柴。

III. 化學滅火物

文獻：Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie,
II. Auflage.

於試驗 1 至 15 吾人已討論發火劑，此處關於如何撲滅因發火劑所生之火，略為敘述。

水能滅火，盡人皆知。水對於燃燒物（木等）之作用，可分二層：一則使溫度減低至發火點之下，一則因其液態或氣態之體質，截斷火所必需之氧氣。簡單用乾布或濕布包蓋燃燒物以熄火，即基於截斷氧氣之原理，亦所以應用所謂之化學滅火劑，裝入各種器具為滅火器者。

滅火器有下列之優點：

1. 用時輕便。
2. 即以極少量之滅火劑已有熄滅之功能，且無需大量之水。
3. 用之不生『水害』，蓋每用水，常受水之損失，殊為可惜。

滅火劑可分別之為：

(1) 鋁熱劑中，仍可散雜以小塊之鎂片。

(a) 乾性滅火劑

(b) 液體滅火劑

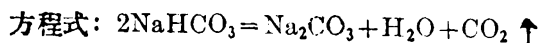
(c) 泡沫滅火劑

其中引用不能燃燒功能滅火之四氯化碳為民用滅火劑殆不成問題，因其須在較小之空間，始生效力，而在較小空間引用四氯化碳，恐有發生光氣之虞。故關於四氯化碳為滅火劑及其器具，此處不加敘述。

(a) 乾性滅火劑

16. 試驗：取裝具一孔橡皮塞及導管之試管一枝，內置 4 g. 之重碳酸鈉(又名酸性碳酸鈉或碳酸氫鈉)加以火熱。所發生之氣導入一量筒內，橡皮引管可伸至筒之底部。此時如將一既燃之燭引入筒內，則火立即熄滅。若注入石灰水少許，并以破版蓋筒之口，加以振動，則發生碳酸鈣白色沉澱。

結果：重碳酸鈉因加熱⁽¹⁾而發出二氧化碳氣(及水)，此氣功能滅火。



儀器：試管、試管架、一孔橡皮塞、導管、40 cm 連接橡皮管、500 cc 之直立筒、破片、蠟燭、鍋鏟或鐵線以支持蠟燭、本生燈附橡皮帶。

藥品：重碳酸鈉、石灰水。

(1) 在 100°C 二氧化碳之分解壓等於 300 mm 之汞壓。

17. 試驗：取置鐵三腳架上木板一塊，大小約 $20 \times 10 \times 1$ cm（煙盒板或相類者），用本生燈火，灼之使發火焚燒。以重碳酸鈉粉（或仿滅火器內所裝之混合劑，用濾過之重碳酸鈉粉及 2% 之矽藻土粉末）經過鐵線紗製成之篩分散於板上。火立刻熄滅，蓋碳酸鈉分裂而成二氧化碳也。

結果：燃燒之木，可以重碳酸鈉滅熄之。(1) 其功用見於乾性劑滅火器如“Total”等，由此器內，重碳酸鈉因氣壓而被射出。

儀器：鐵三腳架、本生燈附橡皮帶，木板 $20 \times 10 \times 1$ cm，鐵線紗篩。

藥品：重碳酸鈉。

18. 試驗*：重演試驗 17 并用『二氧化碳雪』以代重碳酸鈉。此依常法由高壓鋼筒口噴出之二氧化碳（因壓力驟減，溫度下降，凝成雪狀）可集於置筒口之袋內。此固體之二氧化碳（升華溫度 -78.5°C ）可用木匙散擲於焚燒中之板上。

結果：固體之二氧化碳亦可用以滅火，功用見於“Polartotal”。

儀器：鋼筒木架、袋、木匙、木板、鐵三腳架、本生燈附橡皮帶。

(1) 由石油精(萘)或石油精浸透之木板，所發生之火，不被重碳酸鈉所熄滅，酒精火亦然。

藥品：二氧化碳鋼筒。

注意：固體之二氧化碳，特別適用以撲滅由容易燃燒之液體所發生之火，如石油精，[苯]，酒精，各種油等。

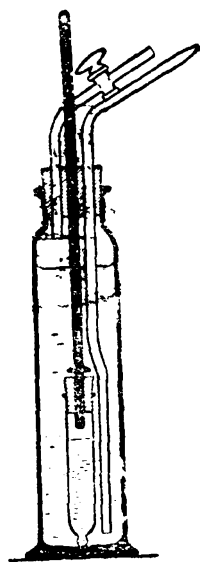
(b) 液體滅火劑(1)

19. 試驗：第 1 圖所示之器，係仿米魯馬克斯滅火器 (Minimax-Loschapparat)

所製。其下部用一 300 cc 之洗氣瓶，瓶口塞一具三孔之橡皮塞，穿經第一孔係一玻璃管，長幾至瓶底，管之直徑約 6 mm，管之出口處稍為縮小用作噴管。經第二孔係一活塞玻璃管，用充安全開關或壓力調整開關。

經第三孔通一玻璃棒，與橡皮塞接觸處塗些甘油，其下端插入具一孔之橡皮塞內與一長約 10 cm 之厚試管連接。此試管之下端，吹成直徑約 5 mm 之小球。

洗瓶內裝 250 cc 5% 之碳酸氫鈉溶液，試管內裝 25% 之鹽酸。試管裝置時，注意鹽酸上面約留 2-3 cm 高之空氣層，當橡皮塞塞入時，此空氣層頗受壓縮，於是將全部裝好，瓶塞緊貼。小心將玻璃棒推下，則試管下端之小球壓碎，管內壓力即將鹽酸推入碳酸鈉氫溶液，於是二氧化碳漸漸生成。瓶內溶液因壓力經噴



第 1 圖 Minimax 滅火器之模型

(1) 至於『四氯化碳』“Tetra” 溶液此處姑不論述。

管射出，射程可及 5-6 m.。此時鹽酸漸漸多量流入碳酸氫鈉溶液，或因傳播作用或因漸集試管上端之二氧化碳氣壓。依此法，瓶內之二氧化碳氣壓，直至瓶空，維持相近平等之值，則安全管只當例外時用之。若將二氧化碳之噴液移向燃燒中之木棉，則火必立熄。

結果：碳酸氫鈉溶液亦可利用上法用以滅火。二氧化碳與碳酸氫鈉溶液連合作用，用途充米寧馬克斯滅火器。

儀器：300 cc 洗氣瓶、三孔瓶塞、噴管、活塞玻璃管、玻璃棒、一孔橡皮塞，厚玻璃試管 (10 cc.) 具小球者。

藥品：5% 之碳酸氫鈉溶液，25% 之鹽酸。

(c) 泡沫滅火劑

20. 試驗：在一 300 cc 之直立玻璃筒內，筒立於玻璃盆中，溶 3 g 之肥皂草素⁽¹⁾ 及 25 g. 之碳酸氫鈉於 250 cc 之自來水。筒內亦如 1 圖所示將滿裝鹽酸⁽²⁾ 之試管壓碎。所發生之二氧化碳即與肥皂草素合成白色如酪之泡沫由筒而出。照第 1 圖之裝置，如將噴管易為直徑 8 mm 者，則噴出之泡沫足以滅熄燃燒中之木板。

結果：肥皂草素溶液與二氧化碳發出膠黏之泡沫，可用以

(1) 肥皂草素係石鹼樹皮之配鹽物，在泡沫發生器內用以發生泡沫，藥房皆有出售。

(2) 據 Pelkman-Lehrle 鹽酸亦可經長頸漏斗流入溶液之底部，漏斗漸漸升高。

滅火。

儀器：300 cc 直立筒、玻璃盆、玻棒、試管、一孔塞。

藥品：肥皂草素、碳酸氫鈉、25% 之鹽酸。

用途：泡沫滅火器內，肥皂草素泡沫，可依試驗 20 之法製成，或由肥皂草素與碳酸氫鈉及乙二酸或硫酸鋁所成之乾性混合劑經橡皮帶引水接觸而成。(作用解答?) Perkeo 牌手提滅火器，Minimax 泡沫滅火器及泡沫發生器。

B. 煙霧物質

文獻：Müller, Die Chemische Waffe, Berlin, Verlag Chemie 1933; Meyer, Der Gaskampf und die Chemische Waffe, Leipzig; Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, II Auflage.

空氣被浮懸液體之細點 (直徑 1×10^{-3} 至 1×10^{-6} cm) 所遮昧者通常謂之霧，其被固體之細點所蔽昧者謂之烟。此種分別在以下姑不持之，則一切人為之空氣曖昧不明體，無論其浮懸物之聚合狀態如何，皆統稱之曰人造烟霧 (künstliche Nebel)。

人造烟霧之功用在使人物、建築、動靜等在若干時間內，不被敵人眼力所察覺。(1)

(1) 和平時用煙霧以殺害蟲及防止植物之受凍，在此姑勿論之。

因此烟霧之效用，有依以下主要因素以斷定：

1. 烟霧須具良好之隱蔽力，強富之掩飾能，換言之，其光學密度愈大愈佳。
2. 其對熱力與濕氣（空氣中之水汽，⁽¹⁾ 雨等）最能不受侵害。
3. 發霧器須使用利便，并易於轉運。
4. 發霧劑須價賤：以最低之代價與耗量而能產生最強之烟霧。

人造烟霧對於防空之重要（烟幕）在能隱蔽重要之景地（如工廠、車站、交通中心等）或一處全景，如用以誤引敵人飛機隊（假幕、虛飾草場等）。

在軍事上烟霧用以攻守⁽²⁾，作用甚多（防止敵人之側面攻擊，藉烟霧彈以迷惑敵人之砲隊等）。

以下可將烟霧依其化學結構分為酸性烟霧、鹽烟霧、著色烟霧。

I. 酸烟霧

酸霧者，乃指一切烟霧其最小部分係由酸或酸酐所成者而言。其最重要之代表為磷霧及硫酸霧，在德國，處於次要地位者

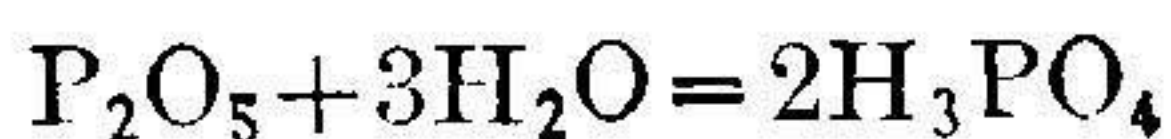
(1) 在中歐，一年中平均之空氣濕度：約 6-8 mm 即 0.75-1.00% 之水汽。

(2) 進攻時利用烟幕宜預先謹慎計劃完備，歐戰時，進攻隊伍常因濃霧急進至敵人後方面被其殺害者。

有鈦酸霧及矽酸霧，(在美國則不然，鈦酸霧大量引用)惟此二者已列入鹽煙霧屬矣。

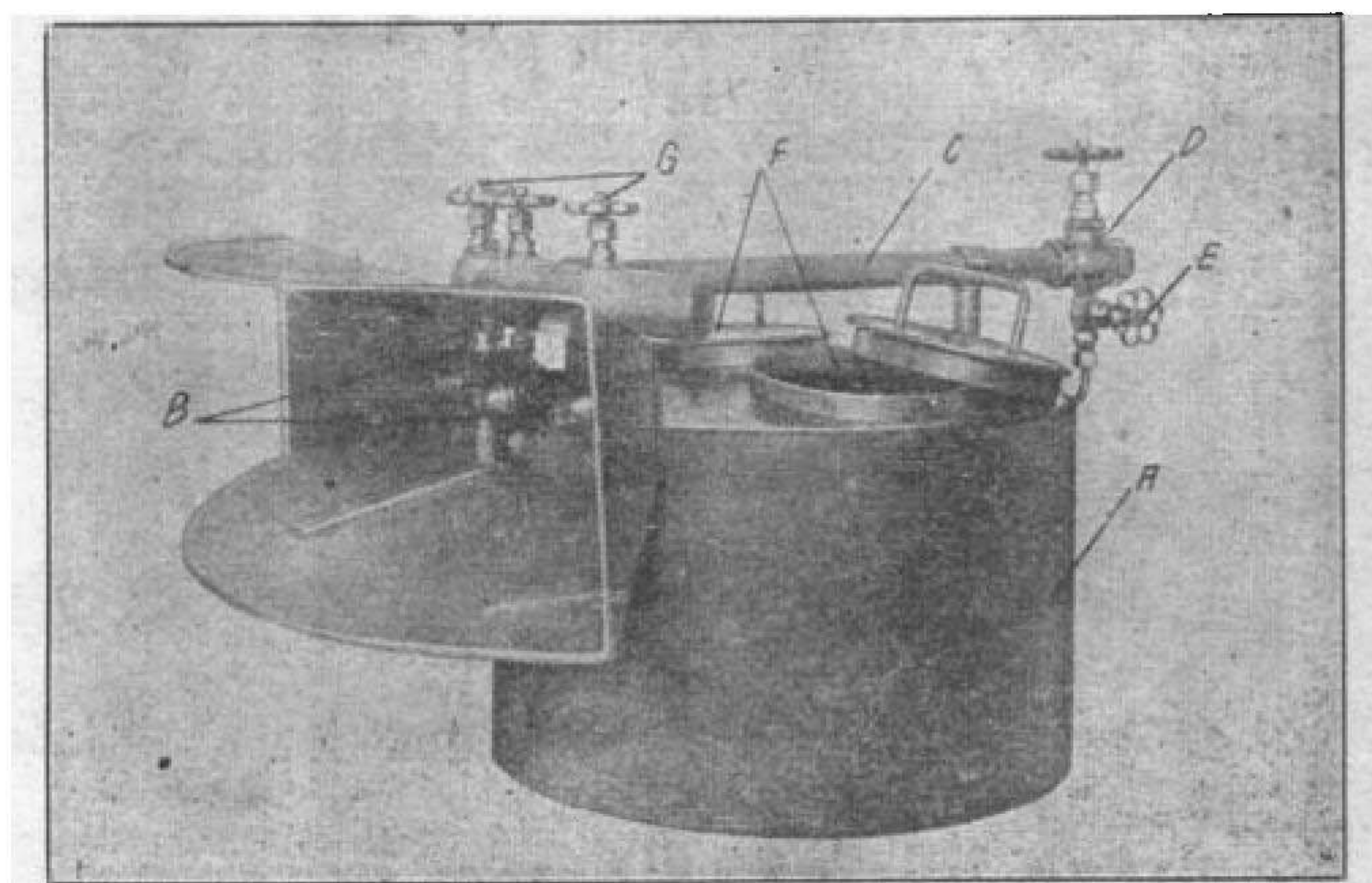
(a) 磷酸霧

弁言：在試驗 1 吾人已將磷酸之發霧加以認識：黃磷被熱至超過其燃點之溫度時，極欲與空氣中之氧化合，發火燃燒而成五氧化磷。後者蒸發而與空氣中之潮濕依次方程式：



合成磷酸細點，蓋即磷酸霧也。用製發霧彈。

磷之發霧最為劇烈，當其以液體狀態在其燃點以上之溫度經細微之噴罐向空中壓出時。適合之器具特於歐戰後製成。第 2 圖示此種器具所謂『磷霧吹出器』(Phodagebläse) (1) 乃 Dr.



第 2 圖 磷霧吹出器 Dr. H. Stolzenberg-Hamburg 化學廠製

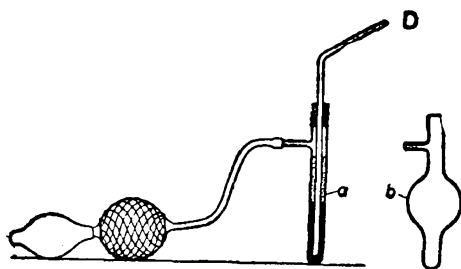
(1) 名稱由“Phosphordampfgebläse”『磷蒸氣吹氣球』所誘導而來。

Hug) Stolzenberg, Hamburg 化學廠所製。在此器具內由引入之水蒸汽使加熱至 100°C ，將磷熔化，所發之霧，經細小之噴罐口向空中噴出。由此出後，磷即焚燒，發光亮之火焰而成濃厚之白霧。

吾人可依以下之試驗表演此發霧作用，此亦根據與 Stolzenberg 器之同樣原理也。

21. 試驗*：

於如第 3 圖小型磷



第 3 圖 小型磷霧吹出器，根據金托夫(Dr. Kinttof)之設計

霧吹出器之試管 (a 或 b) 內置三條黃磷約 5-6 cm 長，3-4 mm 直徑，并以水覆之，水面幾至支管處。此器可用具一孔之橡皮塞及一毛細銅管塞住，懸置水鍋內加熱至 $70-80^{\circ}$ (計溫度)，然後將器隨架取置空中，用力吹壓橡皮球。因此，液體之磷經毛細管口 D (1) 噴出，在空中立即發光亮之火，而成大量之霧。

儀器：吹氣具依金托夫(Dr. Kinttof) 之設計附橡皮吹氣球、鐵架及夾、鐵三腳架、水鍋或玻杯 (鐵紗網)、溫度計、本生燈附橡皮帶、磁皿、鑷子、小刀 (水中割磷條用)。

藥品：磷條。

(1) 在第 2 圖係示 B 處。

磷酸之霧具一強好之隱蔽力，20 mg/cbm 能使距離 5-6 m 之物不見。但有利即有弊：磷酸之特強吸水性將使霧粒增大，終因加重較速下降至地。此外磷之危險性（灼傷，毒性）足以減少其應用。Stolzenberg 器之產製磷酸霧需要蒸汽鍋爐，故惟有在海上適用之。

(b) 硫酸霧

硫酸霧之生成由於空中潮濕與硫酸酐之化合。硫酸酐可由強硫酸內所溶解者蒸發而出，或由氯磺酸蒸氣與空中潮濕化合而發生。其功用特別有效者可由硫酸酐之氯磺酸溶液而得，至烟霧物質之蒸發則可用機械方法或化學方法。

以下試驗所用之發烟器具與第 5 圖所示之烟霧撒播器 (Nebelsprüngerät) 大略相同。器內作業應用之壓力乃由壓縮氣體所生成（壓縮氣體可於器內由化學方法製成），又與第 7 圖所示之石灰發霧器 (Nebelkalkgerät) 亦頗相似。此外歐戰時引用之霧酸藉發動機（如飛機上）而噴出者亦至重要。

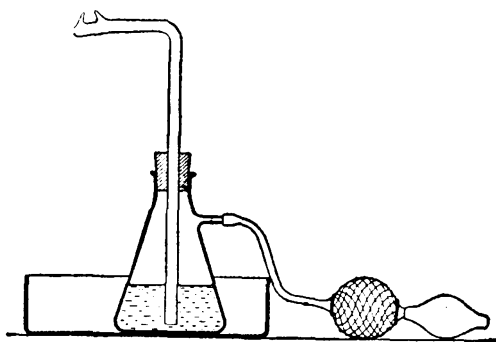
1. 機械方法製造硫酸霧

22. 試驗*：（在空曠處舉行）取一 150 cc 之抽氣吸瓶，裝入 50 cc 之發烟硫酸之具有 30 或較佳 65% 之酐量者，(1) 或 50 cc 之氯磺酸（見 24 頁），或 50 cc 發烟硫酸之氯磺酸溶液

(1) 發烟硫酸之具有 0-40% 及 60-70% 酐量者，在普通溫度下為液體，若為其他含量則成固體，為舉行上項試驗之利便起見可用液體之酸。

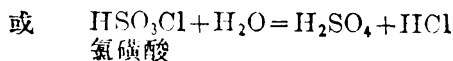
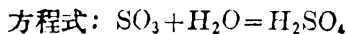
(乃合 50 g. 之發烟硫酸之具有 65% 之酞量者與 50 cc 之氯磺酸而成者)。

瓶上裝入具一孔之橡皮塞,及一驅散器 (Pfaulscher Zerstäuber) (每小時能發出 10 升 Liter) 如第 4 圖,并在吸瓶之邊管裝上一橡皮打氣球,藉其作用可使酸液由管向上壓出,經細微之叉形管口飛散空中。



第 4 圖 Pfaul'scher Zer-stäuber 夫羅驅散器

結果：當發烟硫酸或氯磺酸或兩者混合劑驅散之時，因其所含之酞 SO_3 之蒸發，而生成之厚濃硫酸或硫鹽酸白霧，具強烈之咳嗽刺激，惟易為防止，可用手帕（或濕手帕）按口鼻上。（作相反之試驗用通常之強硫酸。結果？）



(比較試驗 25)

儀器：150 cc 之吸瓶、橡皮吹氣球、有孔橡皮塞、夫羅驅撒器 (每小時 10 升 Liter 量)、套皿。

藥品：發烟硫酸約具 30 或 65% 之游離酐量，氯磺酸。

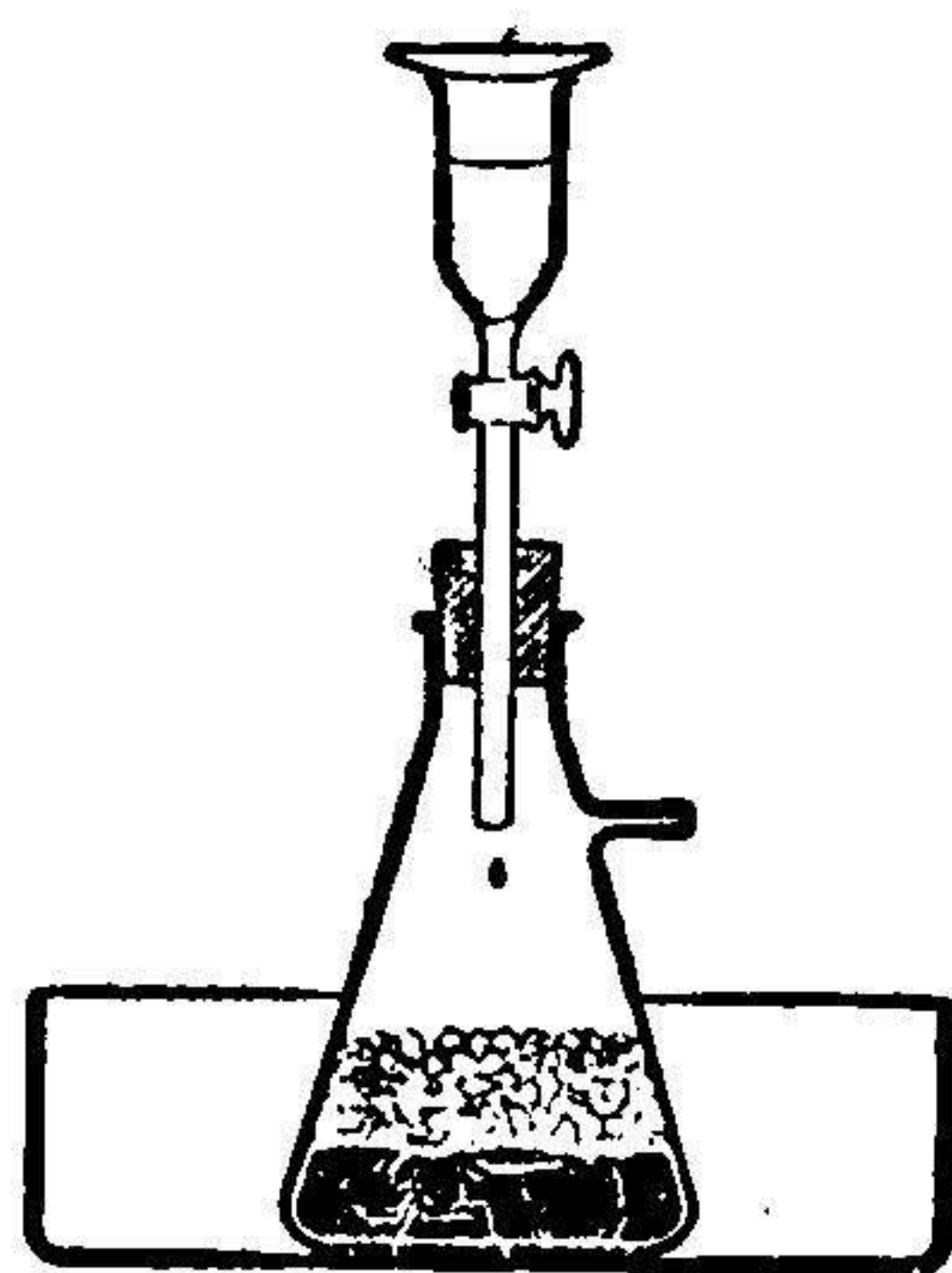
2. 化學方法製造硫酸烟霧

23. 試驗*：於一 250 cc 之吸瓶 (第 6 圖) 內置約 1 cm 高之白沙一層，上覆約 2 cm 高之乾石灰細粒 (在臼內碎小，戴護眼鏡) 一層，將瓶蓋好，用具一孔之瓶塞連同活塞玻璃漏斗，漏斗內裝約 50 cc 之發烟硫酸，酐量 65%，或更妙此酸一分與氯磺酸一分之混合液。轉動活塞任酸徐徐流下達石灰層，漏斗上口預置一玻璃蓋。

結果：燒過石灰與發烟硫酸化合時發生強大熱量竟使石灰灼紅，(1) 於是三氧化硫即由液蒸發，或與氯磺酸蒸氣混和，而由邊管發出，成濃厚之烟



第 5 圖 烟霧撒播器
HAG-Kiel (DRP.a.)



第 6 圖 化學方法製造
硫酸霧

(1) 因大量發熱，吸瓶內雖預鋪沙層，有時亦能震動。

霧。

方程式：(a) $\text{CaO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + 68,6 \text{ Cal.}$

(b) 如試驗 22.

儀器：250 cc

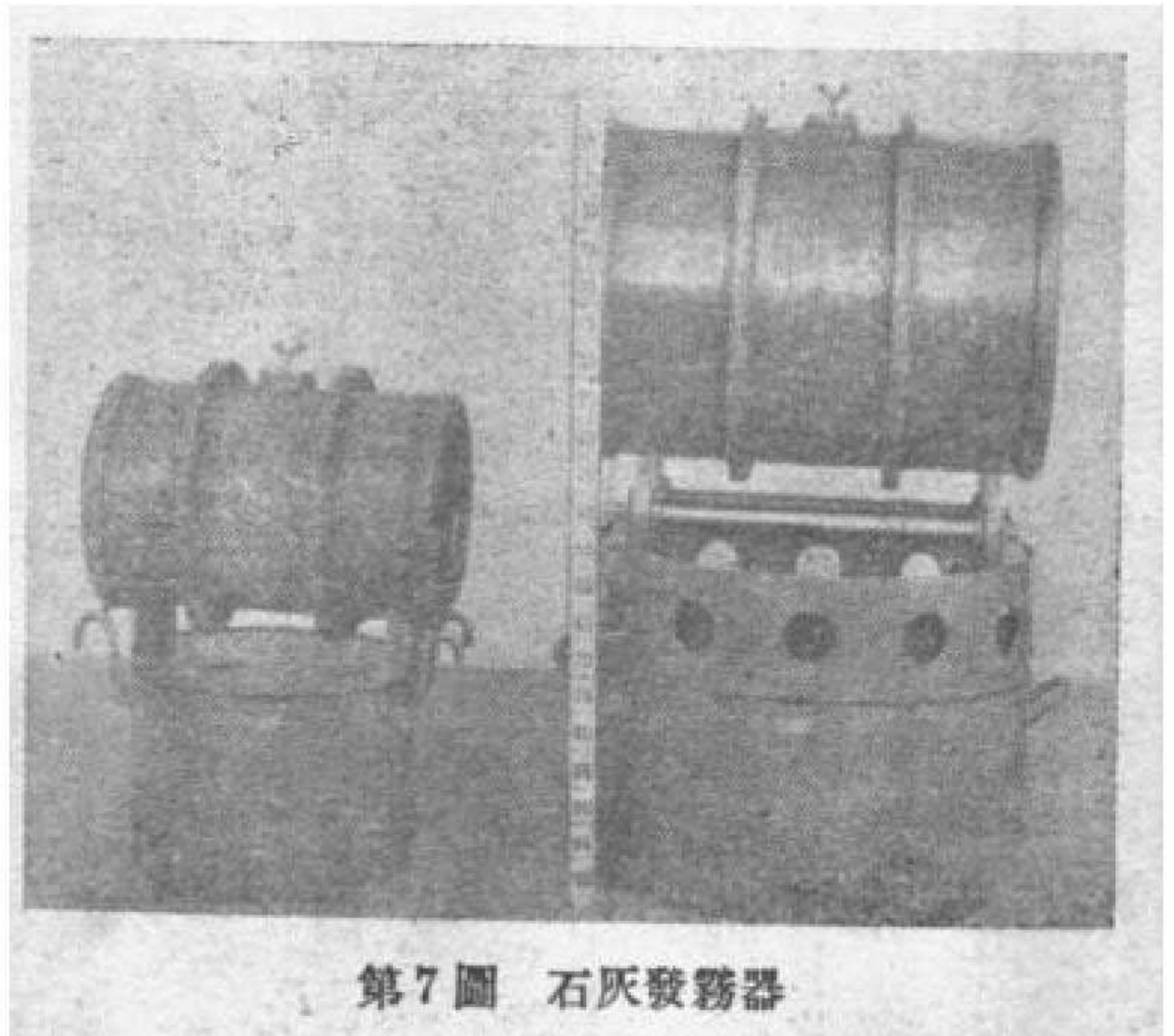
吸瓶、滴漏斗、一孔瓶塞、白、玻片以罩具活塞之玻璃漏斗、套皿。

藥品：如試驗 22, 外加燒過石灰。

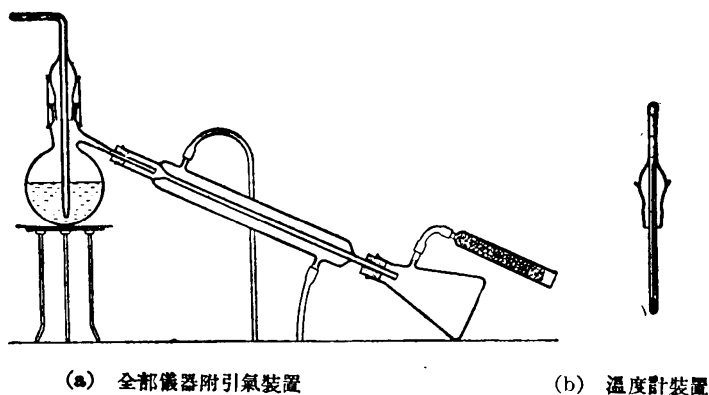
3. 氯磺酸

(A) 製法

24. 試驗*：如第 8 圖 a 所示之特別蒸餾瓶(旁管通入利比氏冷卻管)內, 裝入 100 g. 之焦硫酸或稱五縮二原硫酸(發烟硫酸含 50% 之遊離酐量)或較簡便 80 g. 之發烟硫酸之含有 65% 之酐量者, 將引管隨同磨邊玻蓋裝上, 引管連接鹽酸發生瓶(吸瓶及滴漏斗), 引入乾氯化氫(係由滴硫酸於無水氯化鈉上製得)至不能吸收而後止(此時反應瓶中之溫度降低且氯化氫由器口噴出, 可由辨識)。如是將引管及蓋取起, 更易以如圖 8 b 之磨邊玻塞連溫度計插入瓶內, 實行蒸餾。餾出之液, 聚之裝有氯化鈣管之瓶內。其於 155 至 165°C 餾出部分另器聚之。

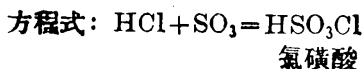


第7圖 石灰發霧器



第8圖 製造氯磺酸之特別蒸餾器

結果：氯化氫與三氧化硫化合而成在空氣中強烈發烟之氯磺酸，其沸點在常壓下為 $155^{\circ}\text{C}.$ 。



儀器：本生燈附橡皮帶、鐵三腳架、石棉鐵絲網、特別蒸餾器（依 Dr. Kinttof 之設計）、利比氏冷卻管、150 cc 吸瓶充接受器、連接橡皮管、氯化鈣管、2 橡皮塞各具一孔、400 cc 吸瓶、一孔瓶塞、滴漏斗、40 cm 連接橡皮管。

藥品：焦硫酸（硫酸之含有 50% 酐量者）或發烟硫酸含 65% 之酐量者，無水氯化鈉，強硫酸，氯化鈣。

(B) 氯磺酸之性質

氯磺酸乃一水清液體，比重 $1,776/20^{\circ}\text{C}$ ，在 760 mm 氣壓

下沸點為 155°C ，在 19 mm 氣壓下沸點為 $74-75^{\circ}\text{C}$ ，在空氣中發強霧，其發霧乃因其與空氣潮濕化合而成硫酸及鹽酸細點，應用於烟幕彈！

氯磺酸與水發生爆發反應，而成硫酸與鹽酸。氯磺酸可溶解任何分量之三氧化硫。織物將立刻被其侵毀。皮膚(1) 當被灼傷如硫酸然。有機化學中常用之為強烈之磺化劑，

(C) 氯磺酸之分析

25. 試驗*：用一滴液管（管端拉長而成毛細管）吸取約 0,3-0,5 g. 之氯磺酸轉注入一秤重過之有柄玻球(第10圖)，將柄置火上封口，再秤氯磺酸之重量。乃照第 9 圖之裝置，將玻球壓碎於準確用量管（Pipette）量過之 100 cc 蒸餾水內，水則預盛於 200 cc 之直立筒，筒口塞住，於是將筒搖動至所發生之霧完全溶解而後止。用量管取溶液每次 20 cc 流入二玻杯內加以滴定。

(a) 用 $N/10$ KOH，酚酞為指示劑，以檢定總量之酸。

(b) 用 $N/10$ AgNO_3 於其硝酸溶液(回復滴計過量之 AgNO_3 ，用 $N/10$ 硫氰基化鉍溶液并用數滴之硫酸鐵為指示劑)以檢定氯化氫之量。

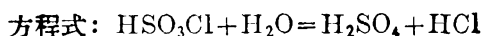
結果：一摩爾之氯磺酸與水分解成 1 摩爾之



第 9 圖 氯磺酸分析用具

(1) 偶受沾染者先乾擦或用纖維素乾淨之而後用水沖洗。

硫酸及 1 摩爾之鹽酸。



(證明 HSO_3Cl 式)

儀器：有柄玻璃球、滴液管（管端拉長成毛細管）、打氣本生燈附橡皮帶及橡皮打氣球、分析天平及砝碼、200 cc 直立筒、一孔塞、玻棒、2 滴定管(Büretten) 50 cc、鐵架、2 燒杯 100 cc、3 量管（2 管為 20 cc，一管為 100 cc.）。

藥品：氯磺酸， $\text{N}/_{10}$ KOH， $\text{N}/_{10}$ AgNO_3 ， $\text{N}/_{10}$ NH_4CNS ， $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液，酚酞指示劑。

製備硫酸烟霧引用之物質中，以氯磺酸與三氧化硫（此處以焦硫酸代）之混合劑為最有效，是謂之霧酸。

硫酸烟霧利在其較大之穩定性，實有過於磷酸烟霧之穩定性：在空氣中浮懸之硫酸細點，因其吸水性較弱，較緩增加體質，故較磷酸細點不易下墜，而浮懸於空中較久。(1)

硫酸烟霧對於呼吸機官及皮膚有不快之作用。只需 10 mg/cbm 已足發生咳嗽刺激，惟以手帕掩鼻與口即能防止其作用。30 mg/cbm 具強大之遮蔽力，在日光中已能使距離 5-6 m 之物不能辨明，此外硫酸烟霧更以其賤價而著：1 Kg 霧酸值約 0,15 馬克，近時復有引用之以防止新春之霜凍者，或因其三氧化硫與空中之水合而生熱也。

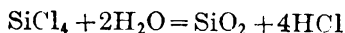
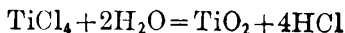
(1) 比較 Müller, Die Chemische Waffe, Verlag Chemie, Berlin, 1933.



第10圖 有柄玻璃球

(c) 鈦酸霧與矽酸霧

鈦酸霧與矽酸霧之生成，由於散佈四氯化鈦及四氯化矽於空中與水汽化合如下方程式：



若同時加入散佈氨氣，則其遮蔽能力增加，蓋於是則 TiO_2 及 SiO_2 之外更加 NH_4Cl (鹽烟幕) 也。此烟霧為無害，但其價昂—— TiCl_4 為最——雖有強大之遮蔽力，亦不能與磷酸及硫酸霧競爭也。

II. 鹽烟霧

衆多之無機鹽中，實際可充烟霧之發生者，只有氯化銨及氯化鋅。二者之用以發生烟霧，或直接使用，或由成分合成。其重要較之酸烟霧並不減少。良好之遮蔽力外，復易於處理，且能裝於任何大小之輕便罐內，隨意轉運。

(a) 氯化銨烟霧

(A) 升華法製造

26. 試驗(預試 I)：在一直徑約 6 cm 之銅皿中，置 2 g. 之氯化銨，用直接火加熱。

結果：氯化銨升華而成煙霧（升華溫度 325°C ）。

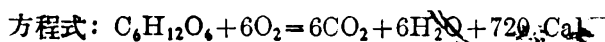
儀器：銅皿、具黏土管之鐵絲三角、鐵三腳架、本生燈附橡皮帶。

藥品：氯化銨。

27. 試驗*（預試 II）：欲生大量之氯化銨霧，當用一種之發熱混合劑，在其作用之下，氯化銨能於短時間內大量揮發。

取 2,5 g. 之葡萄糖或甘薯澱粉及 35 g. 氯酸鉀置磁皿內，用調藥刀混和後裝入如第 11 圖之發煙罐內，混合物之中央用玻棒作一洞，裝入點火媒，以火柴點之。

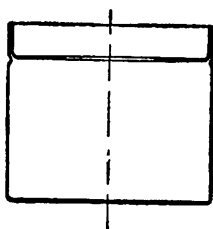
結果：醣類與氯酸鉀之混合物，如用適宜方法點火，可以燃燒發出巨量之熱，發熱混合劑！



儀器：磁皿、調藥刀、發霧罐供 10 g. 劑用。

藥品：葡萄糖或甘薯澱粉、氯酸鉀、點火媒、火柴。

28. 試驗*（主要試驗）：於一磁皿中，將 4 g. 氯化銨與 2,5 g. 甘薯澱粉及 3,5 g 氯酸鉀用調藥刀混和後，全劑裝入 10 g. 之發霧罐中（第 11 圖）壓緊。此劑可用上法以點火媒在空曠之處點火燃燒。



第 11 圖 發霧罐

結果：醣類與氯酸鉀之混合物燃燒時可將氯化銨化氣：烟

霧之生成!

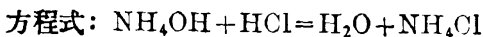
儀器及藥品：如試驗 26 及 27.

(B) 氯化銨煙霧之製備，用氨及鹽酸之合成作用。

1. 濕法

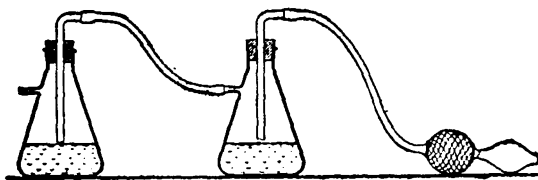
29. 試驗：在試驗室中，常常遇見氯化銨霧，當鹽酸及氨瓶開口放置時，特別當兩瓶開口而置相黏近之時。欲使此種發霧加劇表示，吾人可用如第 12 圖之儀器。吸瓶兩只前後連接，復接通氣管及橡皮吹氣球。在一瓶中裝鹽酸(37% HCl)，另瓶裝氨 (35% NH₃)，裝至近通氣管之下端而止。用橡皮球打氣入內。

結果：氨與鹽酸蒸氣化合而成氯化銨霧如下：



儀器：2 吸瓶各 250 cc 容量、2 具一孔橡皮塞、2 通氣管 15 cm 連接橡皮帶、橡皮打氣球。

藥品：37% 之鹽酸，35% 之氨。

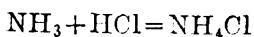
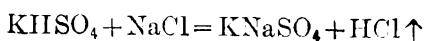
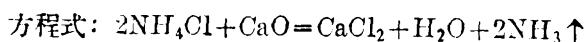


第 12 圖 用濕法製備氯化銨霧之儀器

2. 乾法

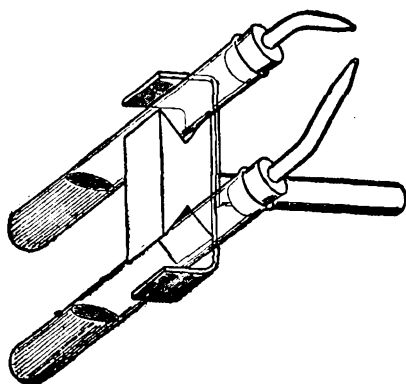
30. 試驗：取 2 試管 (圖 13) 各裝以一短玻璃管，其外端拉

成尖口，一試管內置 5 g. 之氯化銨及 4 g. 之氧化鈣，另一試管內置 7 g. 之酸性硫酸鉀及 3 g. 之氯化鈉，並將二管裝一雙鉗試管架上，如 13 圖。兩玻管之尖端相向而列。若將兩試管同時加熱，則由一管通出氨氣，由另一管通出氫氯酸，二者離口即行化合而成氯化銨烟霧。



儀器：雙鉗試管架、
2 試管、2 玻管如 13 圖
具尖端、2 具一孔橡皮
塞、本生燈附橫頂及橡
皮帶。

藥品：氯化銨、氧
化鈣、酸性硫酸鉀、氯化
鈉。



第 13 圖 雙鉗試管架

(b) 氯化鋅烟霧——柏格氏烟霧

31. 試驗 (預試 I): 置 2 g. 之氯化鋅於銅皿中，在吹氣燈之火焰上加熱。

結果：強烈加熱，則氯化鋅升華 (升華溫度 730°C)。

儀器：銅皿、具黏土管之鐵絲三角、吹氣燈及橡皮吹氣球及

橡皮帶、鐵三腳架。

藥品：氯化鋅。

32. 試驗（預試 II）：於試管內，置 2 cc. 之四氯化碳及 4 cc 之硝酸銀溶液，用拇指按管口將管震動。

結果：四氯化碳與硝酸銀不生化學作用，蓋其所含之氯爲『有機的結合』，換言之，與水不生離子也。

儀器：試管。

藥品：四氯化碳、硝酸銀溶液。

33. 試驗（預試 III）：在一試管中，置一滴之四氯化碳於其底部，加入鋅粉一匙，并沿管長裝入鋅粉一層，至厚約管之半徑爲度。將管斜置，使鋅層由管口起強烈加熱，最後使管底之四氯化碳蒸發（注意色變！）。待管冷卻，移內容於一濕濾紙上。用 20 cc 之蒸餾水沖之，濾水則聚入另一試管中。此濾水中如加入數滴之硝酸及一滴之硝酸銀，則發生白色沉澱。

結果：在強熱中，鋅粉能將四氯化碳中之氯素取去，餘生碳素。此無機式化合之氯在水溶液中爲離子，故能與硝酸銀化合而成氯化銀沉澱。

儀器：二試管、試管架、本生燈附橡皮帶、漏斗、濾紙、試管架。

藥品：鋅粉、四氯化碳、硝酸、硝酸銀溶液。

四氯化碳與鋅粉之化合作用已被法人柏格氏(Berger)所利

用以製造發煙混合物。彼於四氯化碳與鋅粉之混合劑內，加入氯酸鈉或氯酸鉀，為氧之資料，以發生此作用，復加入氯化銨及氧化鎂，以使發生之霧體濃厚。在熱度 200° 以上，四氯化碳與鋅之化合作用可以自動進行，而發生熱量足以使所成之氯化鋅升華。

34. 試驗：於一燒杯中混和

35 g. 之鋅粉

0 g. 之氯酸鈉

7 g. 之氯化銨

8 g. 之氧化鎂或碳酸鎂

41 g. 之四氯化碳

而成一柔韌之糊體。取 25 g. 此項混合劑，置發霧罐中，在空曠之處⁽¹⁾ 用 Mox- 自來火或點火媒點着之。

結果：此混合劑乃燃燒生成極濃之白霧：柏格氏混合劑。

儀器：天平附砝碼、磁皿或燒杯、調藥刀、發霧罐。

藥品：見方！另加自來火或點火媒，Mox 自來火。

柏格氏煙霧具良好之遮蔽力。如緊閉藏置（發霧燭！），可久存不壞，且如斯又完全無害。雖在小空間中，而所隱存之發霧能力甚富，燃點方法最為簡便。即 100 mg/cbm 之濃度已足使呼吸受阻礙。⁽¹⁾ 製造煙燭大小隨意，具此諸多優點外只有一弊：因

(1) 此霧雖屬無害，但柏格氏混合劑之燃燒仍以在空曠中舉行為是，因其化學變化能發生少量之光氣也。

氯化鋅之吸水力較大故其霧之耐久性較弱。

III. 有色烟霧

35. 試驗：（預試）：置小量之人造靛藍或阿拉明黃（Auraminylb）或克利梭定橘黃（Chrysoidinorange）及對位硝基苯胺紅（Paranitranilinrot）於試管中，在本生燈火上加熱。

結果：上舉諸顏料升華而不分解。

儀器：試管、試管鉗、本生燈附橡皮帶。

藥品：試驗中所舉之顏料。

有色烟霧之產生，乃基於某種顏料所具在分解溫度之下升華之性質，可以用以惑騙敵人，如用紅色以假冒火光，綠色以冒充草場等等。為升華所需要之熱乃由醋類——氯酸鉀——發熱劑而來。

以下諸方，可用以製着色烟霧：

36—40. 試驗：

黃色霧

36. 2,5 g. 葡萄糖(1)

3,5 g. 氯酸鉀

3,5 g. 阿拉明黃或 10 g. 克利梭定橘黃

5,0 g 矽藻土

37. 2,5 g 葡萄糖

(1) 與上示發熱混合劑相同，可用洋薯澱粉以代葡萄糖。

2,5 g. 氯酸鉀

2,5 g. 阿拉明黃

2,5 g. 矽藻土

紅色霧

38. 2,5 g. 葡萄糖

2,0 g. 氯酸鉀

8,0 g. 對位硝基苯胺紅

1,0 g. 矽藻土

藍色霧

39. 4,0 g. 人造靛藍

3,5 g. 氯酸鉀

2,5 g. 葡萄糖

7,5 g. 矽藻土

綠色霧

40. 2,6 g. 人造靛藍

1,5 g. 阿拉明黃

3,5 g. 氯酸鉀

2,6 g. 葡萄糖

2,5 g. 矽藻土

以上之混合劑，可裝入一可裝 10 g. 量之發霧罐中，緊壓，并覆以紙版，紙版中央開一小孔，然後將罐封蓋。紙版之功用為使

揮發之顏料冷卻，因而分離。點火可用點火媒。

結果：上舉之顏料，由醴類——氯酸鉀——發熱劑之作用，而升華，即成着色烟霧。

儀器：天平附砝碼、玻璃蓋、磁皿、調藥刀、10 g 發霧罐、平頂玻棒、薄漿紙、剪刀。

藥品：上列顏料，葡萄糖或洋薯澱粉，氯酸鉀，矽藻土。

表 I 重要烟霧一覽

發霧劑	化學式	沸點或升 華溫度	對水之 行爲	遮 蔽 力 H ₃ PO ₄ =1000	1Kg 之發霧劑產生…… cbm 之霧，與20mg/cbm 之 P ₂ O ₅ 相比較具同等 之掩飾能。
黃 磷	P ₂ O ₅ 或 H ₃ PO ₄	P ₂ O ₅ : 250°C	易潮解， 液滴增大 力強	1000	50,000
三氧化硫 之硫酸或 氯磺酸溶 液	SO ₃ 或 H ₂ SO ₄ H ₂ SO ₄ +HC	SO ₃ : 46°C	潮解， 液滴增 大力強	650/750	約 38,000
氯化銨混 和於醴 類發熱 劑中	NH ₄ Cl	100°C 以上	幾不潮解	約 540	約 25,000
氯化鋅 柏格氏發 霧劑	ZnCl ₂	780°C	至易潮解	約 270	約 12,000

第二章 呼吸與防毒面具

文獻：Oppenheimer und Weip, Grundrip der Physiologie,
Leipzig, Thieme, 1929.

Wirth N. Muntch, Die Gefahren der Luft und
ihre Bekämpfung, Berlin, Stilke, 1933.

Flury und Zernik, Die schädlichen Gase, Berlin,
Springer, 1931.

Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie,
II. Auflage.

A. 呼吸

呼吸爲生活根本。人、獸、草、木需要氧氣以調節其身體之生
活機能。空氣中含多量之氧足供應用。

空氣係一混合氣體含

20,96% 氧具 152 mm Hg 之分壓⁽¹⁾

79,01% 氮⁽²⁾ 具 609 mm Hg 之分壓

及 0,03% 二氧化碳具 0,3 mm Hg 之分壓

(1) 分壓與百分比相稱。

(2) 包含氬氣 (Edelgase), 其中 0,94% 爲氬。

人類證明能在較高之氧氣濃度中呼吸，即在純氧中亦能呼吸；但臆斷謂人不能久在純氧中呼吸實無根據；其實當謂除氧外，空氣中之其他氣體與呼吸亦有重要關係。

呼吸容量與氧氣消耗：每依情形（如年齡、體態、活動等）一人在一固定時間內，吸入不同量之空氣。其所吸入之量，謂之呼吸容量。此量特別關係於人之能力消耗：所費之力愈大，則所需要之空氣、氧氣亦愈多。在平常情形之下，氧之需要量增減如下：

休息時（臥、坐、立）每分鐘需空氣 6-8 升（即 240-360cc 氧），
動作時及勞力時每分鐘需空氣 14-70 升（即 600-3000cc 氧）。

氣體交換；呼吸之性質：呼出之氣所含之氮量與吸入之空氣之氮量相同，惟氧氣則較吸入時減少約 4%，而二氧化碳量則同樣添加 4%。呼吸之作用與目的，即在此吸入氧氣與呼出二氧化碳（及水）之交換。二氧化碳及水係由存在於動物機體中供應能力之有機化物的燃燒產物，氣體交換之處，在肺部之窩，被毛細之血管（即肺管）網所包裹者。至此二氣體，以何形式由血輸送，此處姑不論及。惟確實的，血中所溶解之氣體，具有一定之氣壓，此氣壓必與肺窩中之氧及二氧化碳之氣壓相均衡，根據科學方法量計：

在肺窩之空氣中⁽¹⁾ 在回血管之血內. 在動脈之血內
 氧壓為 100 mm Hg 20-42 mm ~~80-100 mm~~⁽²⁾
 二氧化碳壓為 40 mm Hg 42 mm 40 mm

因此回血管內之血，連續將二氧化碳轉與含此較少之肺窩內氣，而肺窩則不斷將氧輸入血中。此進行方式似依氣體傳播之定律而演進（比較試驗 41）。結果肺窩內氣含氧 14%，二氧化碳 5.62%，而呼吸所吸入之氣含氧 21%，含二氧化碳只 0.03% 也。

是以，常人普通不能隨意以任何混合氣體，供呼吸之用，至為明顯。假設呼吸之空氣只含 15% 之氧，適與肺窩內之氣相等，此人只能再有數日之活命（休息狀況為先決條件）。如空氣中氧之含量只 10-11%（分壓 = $\frac{1}{10} 760 = 75$ mm Hg），則不能有足量之氧以供血之需要，此人在內只能維持數小時之活命。氧量只 7-8% 時，呼吸一二分鐘後，定必停止。

氣體交換，尤賴呼吸空氣中之二氧化碳量。如此氣量，與回血管中之血所含之量相等、或較多，則氣體交換必受困難，或完全受阻。依前項情形（4-6% CO₂），呼吸受阻，依次項情形（9-10% CO₂），知覺喪失（為地下房間避毒有重要意義？）。血中之二氧化碳如不斥除，則身體內碳化物之燃燒為不可能。

然於各種機遇中，人有時為環境所困，必須呼吸含氧較少或

(1) 分壓與於百分比含量。

(2) 據 Flury und Zernik, a. a. O.: 120 mm.

含二氧化碳較多之空氣。若是必藉氧氣器作人工呼吸以補救之。

但人類亦有因職業關係，而有呼吸含毒氣或毒質之空氣之危險，實際上此毒質無須使空氣變淡，即能為害於呼吸之進行，無論其為於生理化學上使呼吸不能進行（毒菌），或為侵害肺部之機構。此二情形，人人皆必恐懼，以如戰爭發生，化學戰具之攻擊人類呼吸機關者，必佔重要部分。但此種作用可以防毒面具阻止之，防毒面具之過濾罐，功能使空氣中之有害部分濾除，使其不至侵入呼吸機關也。

以下關於呼吸，僅舉試驗二則，惟對於防毒面具之過濾罐則詳為討論。

41. 試驗：欲表演氣體穿過動物薄膜之傳播作用，可用如14圖所示之儀器，由二大小能互相插置之特製空底噴管而成，其小管之底緊縛一張濕豬囊。大小二噴管內裝入不同成份之空氣，二氧化碳混合氣體，靜置多時（約24小時）。然後用試瓶由每噴管中，取一固定含量之氣體，以氫氧化鉀及鹼性磷苯三酚溶液，以檢定之。

結果：具高分壓之氣體皆向具低分壓之氣體而傳播。

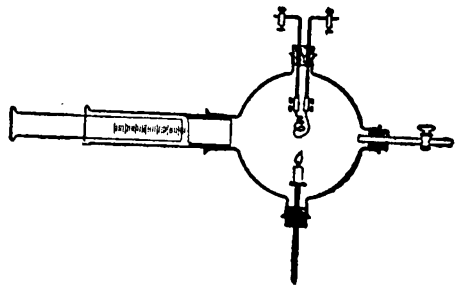


第14圖 傳播器

儀器：如14圖之氣體傳播器、豬囊、試瓶、碳酸發生器。

藥品：製造二氧化碳，苛性鉀，鹼性磷苯三酚溶液以吸收氧。

42. 試驗：置約 10 g. 之氯化鈣於一具四口之圓瓶(如 15 圖)中，惟預先藉磨邊接連之量氣計之管，量一定量之空氣。如此容量在空氣乾燥後，恆守不變，則藉以電流灼紅之白金線，以使立玻棒上之蠟燭點火(棒可推動)。俟火熄滅，且全部放冷後，用如試驗 41 方法，測定餘氣乾後之氧及二氧化碳容量。



第 15 圖 蠟燭在空氣中燃燒之定量檢定器

結果：蠟燭之火(有機物質)，不能在氧氣含量少於 11% 之空氣中燃燒。(比較呼吸?)

儀器：如 15 圖之器具，試瓶。

藥品：氯化鈣(元素分析用)，苛性鉀，鹼性磷苯三酚溶液以吸收氧氣。

B. 防毒面具

I. 活性炭之製造法

弁言：依以下方法所製成之活性炭，用以脫色或吸着皆具

有同等之功效。

1. 木炭活性化之蒸汽法

43. 試驗：如 16 圖所示之石英管或鐵管 (30 cm/20 mm) 內，裝入約 12 cm 長之業經碎小篩過去塵之木炭(大小如豆)，管之兩端，更塞以玻璃絨。當管加熱至灼紅時，由銅製蒸汽過熱器之出口管，管穿過石英管或鐵管端之石棉塞至近炭為止，引入熱至 200°C 之蒸汽(發出之氣須由煙突導出，以免一氧化碳之害)。十分鐘後，⁽¹⁾ 將蒸汽之供給停止，任炭自冷。

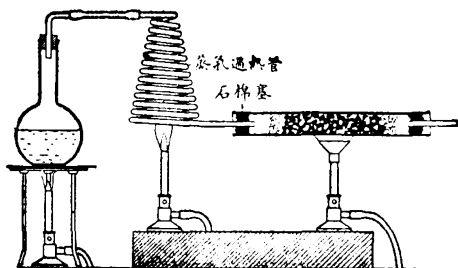
44. 試驗：試驗 43 所製成之活性炭，取一部分置磨擦皿內，磨碎成粉，後稱出 1 g.，裝入如 17 圖所示之漏斗濾管內，并用次甲藍之 0.1% 溶液以驗其吸着能力。⁽²⁾ 次甲藍溶液，可由一滴定管徐徐滴下，至滴下之溶液不被脫色為止，并檢視所用次甲藍溶液為多少 cc。此檢定法亦可用驗未經活性化之木炭，以資比較。

結果：過熱蒸汽，能在灼熱時，使木炭活性化。所得出品謂之活性炭，并依其用途分為吸着炭與脫色炭。商名為 Norit 等。

儀器：鐵三腳架、鐵絲網、本生燈附橡皮帶、燒瓶 1000 cc. 具一孔之橡皮塞及導管、銅製蒸汽過熱器、本生燈附橡皮帶、石棉紙、石英管或鐵管(30 cm/20 mm)、10 cm. 玻璃管、2 本生

(1) 用過熱蒸汽處理愈久，則炭之活性能愈強，惟出品之量則愈減。

(2) 1 g 之精製活性炭能將 300 cc. 之 1% 次甲藍溶液脫色。



第 16 圖 用過熱蒸汽使木炭活性化之器具

第 17 圖 漏斗管，以檢
定活性炭之脫色能力

燈附橫頂及橡皮帶、磨擦皿、篩、漏斗、滴定管、伊氏瓶、天平附砝碼、玻璃絨。

藥品：木炭，0.1% 之次甲藍溶液。

45. 試驗：重行試驗 43 與 44，惟用椰子殼之炭，係以椰子殼，在一有蓋之鐵鍋內化炭而成者（用吹氣燈）。

2. 附加吸水物之木炭製造法

(a) 附加氯化鋅法

46. 試驗：取 20 g. 之鋸屑，置一適宜磁皿中，加 40 cc 之 50% 氯化鋅溶液，緊壓數次以便滲透。此堆即移置一鐵鍋內，蓋好，用吹氣燈火將其完全灼燒成炭，約須時 25-30 分鐘，待其冷卻，取炭置普通濾紙內，初用 5% 之鹽酸滲洗十次，繼用清水沖洗 3-5 次。此後炭及濾紙移置已洗乾淨之鐵鍋中，灼燒片時。所

得成品，可依試驗 44 方法，用次甲藍溶液以檢驗之。

結果：木經加氯化鋅後化炭者謂之活性炭；成品約 6 g。商名為 Carbaraffin 等。

儀器：磁皿、調藥刀、鐵鍋及蓋、鐵架環、吹氣燈附橡皮帶、漏斗、濾紙、漏斗管、玻璃絨、伊氏燒杯、天平、砝碼。

藥品：氯化鋅、5% 鹽酸、次甲藍溶液。

47. 試驗：重演試驗 46，用榨碎之梅核殼，并用蒸汽使其活性化，如試驗 43，“防毒面具用炭”。

(b) 附加磷酸法

48. 試驗：方法如試驗 46，惟用 50% 之磷酸以代氯化鋅。成品可用水洗淨，在鐵鍋內烘乾。用次甲藍溶液檢驗。

結果：用磷酸亦可以製活性炭。

儀器：如試驗 46。

藥品：50% 之磷酸，0.1% 次甲藍溶液。

II. 活性炭吸收氣體（吸着的縛住）

弁言：以檢驗活性炭之吸着效能，有各種之無機氣體，可供引用，但另一方面亦可就已知之某液體中，利用加熱或以空氣或其他不被吸着之氣體引過之，使其易於揮發，如是則此液體亦可引用以達吾人之目的。

1. 定性檢驗

49. 試驗*：取 500 cc 容量之直立量筒具有磨邊蓋者一枚

(標本瓶)，由溴瓶傾入少許之溴烟(比重!)，并擲入約 3 g. 之活性炭，(1) 即將蓋緊閉。若將量筒加以振動，則溴烟漸漸脫色，但仍含溴之遺跡，蓋因其臭及用碘化鉀澱粉紙可以察覺也。將筒繼續震動，至碘化鉀澱粉紙不變藍色而後止。

結果：溴烟當被活性炭所吸着。此時如將炭加熱，則溴當再拆離而出。(實行試驗！)

儀器：500 cc 之直立量筒具磨邊蓋者。

藥品：活性炭、溴、碘化鉀澱粉紙(或當試驗其他氣體時用其他相當試紙)。

50.-58. 試驗：以下諸定性試驗，可用如表 II 所列之氣體烟霧，并附其製備所需之儀器及藥品。

2. 定量檢驗

弁言：定量檢驗之功用在解答以下諸問題：

1. 每 1 g. 之炭最多能吸着若干 cc 或 g. 之氣？
2. 炭顆之大小有何影響？
3. 炭之耐用性何賴？(滌淨作用。)

檢驗法，或以量測被吸着氣體之容量(容量法)，或以稱計炭在吸着作業前後之重量(重量法)，行之。

(1) 舉行此試驗可用自製之炭，適用者復有 Firma Merck-Darmstadt 所出之 Gasadsorptionskohle II 及 Firma Gehe and Co., Dresden 所出之 Gasadsorptionskohle。一切之炭引用之前，須先置試管中灼過：

表 II.

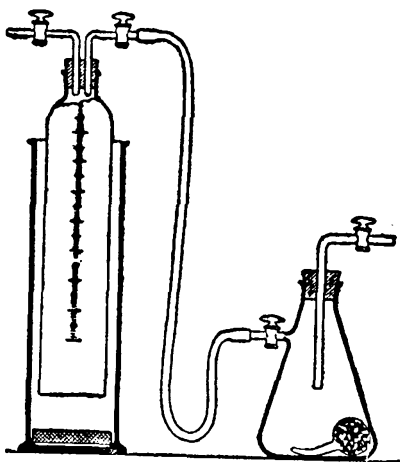
氣	式	發生儀器	藥品	結果	試劑	附註
氯 由高錳酸鉀 與鹽酸製成	Cl ₂	吸瓶, 滴漏斗, T形 玻璃管, 銅夾, 2 瓶以盛水及濃 酸, 量氣計, 氯化鈣 管, 連接橡皮帶	KMnO ₄ , 洗25%之HCl, 濃H ₂ SO ₄ , CaCl ₂ (無水), NaCl共量氣計	正	碘化鉀 澱粉紙	
氨 由氯化銨及 氧化鈣製成	NH ₃	試管, 一孔橡皮塞, 導管	NH ₄ Cl CaO	正	麩黃紙 Curema Paiero	直立管 裝氣時 須倒置
硫化氫 由硫化鐵與 稀硫酸製成	H ₂ S	吸瓶及滴漏斗, T 形玻璃管, CaCl ₂ 管, 橡皮管	FeS, 30%之 H ₂ SO ₄ , CaCl ₂ (無水)	正	醋酸鉛紙	
碳酸 由碳酸鉀與 稀硫酸製成	CO ₂	如硫化氫	K ₂ CO ₃ , 20% 之H ₂ SO ₄ , CaCl ₂ (無水)	正	石灰水	
乙醚(1)	(C ₂ H ₅) ₂ O	直立瓶附二孔塞, 氣體出入導管, 橡 皮穢	乙醚	正	嗅, 炭在 鋼皿內燒	注意炭 之加熱 試以飽 滲之炭 燃燒!
氯乙烷	C ₂ H ₅ Cl	無! 噴入吸着瓶內	C ₂ H ₅ Cl 醫市 販之加壓瓶內	正	炭可燃燒	
一氧化碳 由綠酸與強 硫酸在100° C	CO	伊氏燒瓶及滴漏 斗, 導管, T形管, 量氣計 (Fr. C. G. Müller)	濃蟻酸 濃硫酸 CaCl ₂ (無水)	負	氮 硝酸 銀 溶液 在 濾紙	
氯化氫 由 NaCl 與 H ₂ SO ₄ 製成	HCl	如硫化氫	NaCl, 濃硫酸, CaCl ₂ (無水)	負	石蕊試紙, 硝酸銀溶液	
雪茄煙	無	無	雪 茄	負	可 見	

(1) 切勿近火!

(a) 最高吸着能之測定

(A) 容量法 (以溴, 氯, 硫化氫, 氨, 二氧化碳, 氯乙烷, 醚試驗之):

59. 試驗: 一 250 cc 吸氣瓶中 (如第18圖), 小心放入一有柄玻球 (直徑 22 mm), 球中貯 1 至 2 g. 之活性炭 (新近置試管中灼熱, 并稱準至 $\frac{1}{100}$ g), 球柄口熔封, 於是裝入所欲檢驗之氣 (引入, 傾入, 或噴入), 然後使瓶與量氣計連接, 計內裝約 300 cc 之空氣, 將計及瓶間之活塞轉開, 準確量計氣體之容量, 再將活塞緊閉, 使瓶劇烈震動以破碎有柄玻球。吸着作用立即發生, 至終須將吸瓶震動以使此吸着作用完全 (需時約 5 至 10 分鐘)。時時可以量氣計內之空氣, 輸入瓶中。但因活性炭在吸着作業之時, 發生熱量, 故試驗完畢仍須等候 5-10 分鐘, 然後始測定量氣計中之餘氣容量 (瓶及計間之活塞開起, 且瓶及計均應在同一之水平面上!)。結果可演算至 1 g. 之炭。檢驗各等之炭, 注意其顆粒之大小。



第 18 圖 用容量方法, 測定
活性炭之最高吸着能之儀器

結果: 1. 一定量之

炭，在一定之顆粒大小之下，具一定之吸着能力。

2. 炭之顆粒愈小，則其吸着能愈大。

儀器：250 cc 吸氣瓶、10 cm 連接橡皮管、一孔瓶塞，引氣管附玻璃活塞、60 cm 連接橡皮管、量氣計 Fr. C. G. Müller 500 cc.、有柄小玻璃球、天平附砝碼、試管及銹子、本生燈附橡皮帶、表 II 各氣體之發生器。

藥品：各不同之活性炭，造氣之原料見表 II。

(B) 重量法

60. 試驗：以重量法測定活性炭之最高吸着能，可用一長約 20 cm. 之玻管（19 圖）直徑 15-20 mm，兩端開口，連接以具一孔之橡皮塞及出入導管。玻管中，夾在玻璃絨間，置長約 3-5 cm 之活性炭一層。炭之重量先加測定，然後稱計炭連管之重量。炭之兩邊置濕試紙條，(1) 將欲加以檢驗之氣直接由其發生器(2) 引入，或利用量氣計，有時經過氯化鈣乾燥管，(3) 其引氣速度，每秒鐘三至四氣泡（用螺絲銅夾以司速度之增減）。外可另添一洗瓶以爲點算氣泡之器，同時復可用以吸收發出之氣（洗瓶內貯 NaOH 以吸收 H_2S , Cl_2 ；貯 H_2SO_4 以吸收 NH_3 ；

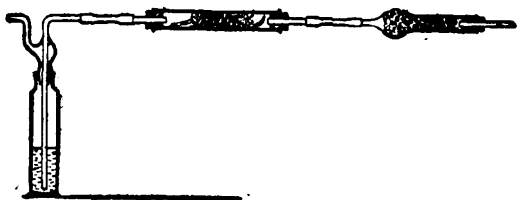
(1) 滲透之醚可辨其臭，二氧化碳則以裝洗瓶內之石灰水察覺之。

(2) 醚及溴之烟可用與導管連接之直立瓶及橡皮球將氣打入，惟氣先經氯化鈣或硫酸使乾。

(3) 氮須用燒石灰使乾。

貯石灰水以吸收 CO_2 等)。與炭連接之試紙，一經變色，則可知炭內之氣已飽足（“氣之濕透”比較註 1！）。此後吸着管可再稱過，如是則所被吸着之氣量得以測定。結果可折算至 1 g. 之炭。

結果：如試驗 59。



第 19 圖 依重量法測定活性炭之最高吸着能之試驗設置程序

儀器：量氣計 Fr. C. G. Müller 500 cc 全套、60 cm 連接橡皮管、引管、一孔塞、氯化鈣管、8 cm 連接橡皮管、引管、一孔塞、吸着管、玻璃絨、一孔塞、導管、8 cm 連接橡皮管、洗瓶、天平附砝碼、表 II 所列各種氣體之發生器。

藥品：如試驗 59，另加氯化鈣，吸着用之溶液依檢驗之氣而定，各種試紙。

(b) 滌淨作用

61. 試驗：前試驗所用已稱過之吸着管內，另裝入新試紙，并以橡皮吹氣球代量氣計連接於管，空氣則經盛氫氧化鈉之洗瓶，及氯化鈣管，吹入吸着管。調節空氣之輸入！

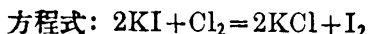
結果：空氣將飽吸氣體之炭內之氣沖刷而出：滌淨作用（在擺動式呼吸法此為重要）。

儀器：如試驗 60，以橡皮吹氣球代量氣計，洗瓶內盛燒鹼液，氯化鈣管。

藥品：試紙。

62. 試驗：欲定量的測驗滌淨作用（如用氯），可將一洗瓶與吸着管連接，瓶內盛碘化鉀溶液，及數滴之澱粉液（用可溶解之澱粉）。滌出之氯，使碘化鉀之碘遊離，其拆出之量，可以 $N/10$ 之硫代硫酸鈉溶液滴定之。炭經十分鐘之空氣滌淨後，可再秤重。

結果：1. 吸飽氯氣之炭，經空氣將氯沖出，入碘化鉀溶液中，使溶液轉變藍色，其色愈變愈藍，直至一最高深度為止。



2. 依滴定法所定滌出之氯量，與炭之減量相等。其仍附於炭內之氯，即再經久之滌淨，亦不能離出。

儀器：如試驗 60，洗瓶內盛碘化鉀溶液。

藥品：碘化鉀溶液，氫氧化鈉， $N/10$ 硫代硫酸鈉溶液，可溶性之澱粉。

III. 氣體之化學上的縛住(1)

弁言：氣體依物理的附着作用，而破活性炭之吸收，與其他所謂之“化學上的縛住”之吸收，根本區別，蓋後者有化學變化發生也。以下試驗中，姑舉氯與氨以爲實例，氯可代表酸性氣體，易

(1) 比較光氣。

爲衆多鹼質所吸收，氯則可藉以觀察化合作用之進行。

63. 試驗：碳酸鉀浮石礫之製造⁽¹⁾

置 50 g. 平常浮石於臼中，以杵舂之，至如豆大，再加以篩濾。取 25 g. 置吸氣瓶中，加入 20% 之碳酸鉀溶液，如是將瓶內空氣抽出，至無氣泡由浮石內發出而後止。抽氣機移置後，將過剩之溶液傾棄之，成品可供以下試驗之用：

儀器：200 cc 吸瓶附橡皮塞、橡皮帶（抽真空用）、噴水抽氣器、杵臼、篩、磁皿。

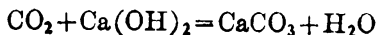
藥品：浮石，20% 之碳酸鉀溶液。

64. 試驗：氯被碳酸鉀之縛住。

儀器裝置如 19 圖，惟圖中之氯化鈣管以一貯水之洗瓶代之（供數氣泡之用），並於器端之吸收洗瓶內，裝入清石灰水。在吸着管（直徑 15-20 mm）內，玻璃絨之間，裝入 10-15 g. 之碳酸鉀浮石礫，並於出口方向，與一碘化鉀澱粉紙條連接。裝置妥善，即由量氣計發出氯氣，引經諸玻璃管，氣流速度每秒鐘 2 至 3 氣泡。

結果：一定量之氯，將被碳酸鉀所吸收，而發出二氧化碳。

方程式： $K_2CO_3 + Cl_2 + H_2O = KCl + KOCl + H_2O + CO_2$



儀器：如 19 圖，用洗瓶以代氯化鈣管，氯氣發生器。

(1) 防毒面具濾層所用之『浮石砂礫』，乃一種人工出品。

藥品：供發生氯者，碘化鉀澱粉紙，石灰水。

65. 試驗：重演試驗 64，所更動者如下：在試紙之外，玻璃絨之間，添置一層鹼石灰 (Natronkalk) 於吸着管中，並於裝置一端之盛有石灰水之瓶，代以第二個量氣計以接收被氯所取代之空氣。如察覺有氯氣滲透，立將氯之輸入停止。

結果：如試驗 64，惟為容量測定法。

儀器與藥品：如試驗 64，惟以量氣計代洗瓶。

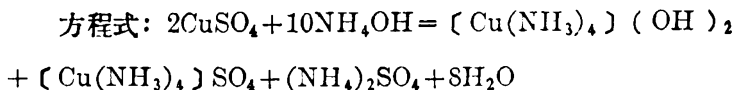
66. 試驗：重演試驗 64，惟用硫代硫酸鈉以代碳酸鉀！結果，方程式？

67. 試驗：氮被硫酸銅所縛住。

取 15-20 g. 浮石礫，如試驗 63 所述方法，以飽和之硫酸銅溶液浸透之，並直接，或先在空氣中使乾後，裝入 15-20 mm 直徑之吸着管內，又於兩端塞以玻璃絨。用一具有螺絲銅夾之橡皮打氣球，將洗瓶或直立瓶內（內盛 5% 之氨溶液）之空氣與氮混合氣體，吹入吸着管。用薑黃紙以驗離器之氣，或用濃鹽酸或涅塞爾試藥 (Nesslerreagent)。

結果：硫酸銅浮石礫，自吸收氮氣後，轉藍至青紫色，因生成硫酸銅銨或氫氧銅銨之複鹽⁽¹⁾。此顏色漸漸現出，至浮石礫之全部。

(1) 氮與硫酸銻亦能產生相似之複鹽 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$ 。如用硫酸銻浮石礫，則氮之滲透可用薑黃紙及鹽酸或涅塞爾試藥以使其被察見。



儀器：吸着管、2 具一孔之橡皮塞、引入及導出氣管、10 cm 連接橡皮帶、洗瓶或直立瓶內盛氨、具二孔瓶塞、引入及導出氣管、10 cm 連接橡皮帶、橡皮吹氣球、螺絲銅夾，另加如試驗第 63 之儀器。

藥品：浮石礫、硫酸銅溶液、氨、薑黃紙。

注意：有藉化合作用以吸着氣體之物，不具滌淨作用。

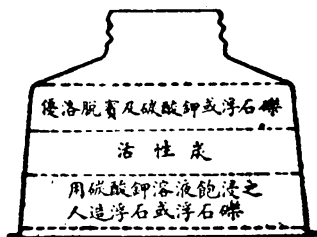
IV. 防毒面具之過濾吸收罐

(a) 1916 年陸軍面具之三層過濾吸收罐，及新近之過濾吸收罐 B。

1916 年陸軍面具，即所以實用試驗 49 至 67 之學識。其過濾吸收罐，計分三層，每層裝載有如 20 圖所示，計有碳酸鉀浮石礫，優洛脫賓(Urotropin)(1)

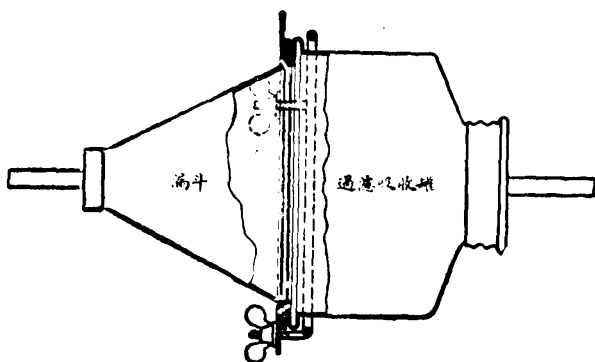
及活性炭。解釋過濾吸收罐之功用！

68. 試驗：用如 21 圖之儀器及 19 圖之試驗程序，依重量及容量法，試驗舊時陸軍所用之過濾吸收罐，或新近吸收罐 B 之吸



第 20 圖 1916 年陸軍面具之過濾吸收罐，圖式

(1) 見光氣說明。



第 21 圖 過濾吸收罐——收受器

着氯氣能力(見 47-49 頁!)(1)。爲舉行容量法之檢驗,可引用 Fr. C. G. Müller 之量氣計,以測檢驗之前,及氣體滲透之後,之氣位。

儀器: 如 19 圖,另加根據金托夫氏 (Dr. Kinttof) 之過濾吸收罐收受器(圖 21)。

藥品: 爲發生氯氣所需之藥品。

注意(2): 新式防毒面具之簡單過濾吸收罐(高效能之濾罐除外,見此),在結構上,與 1916 年軍用面具相同。惟外面之浮石礫層除去,代以效力較強之炭層(22 圖)(3)。空氣,不論其爲

(1) 卽作定性試驗亦可,并可應用第二表所列之多數氣體。

(2) 見註一,57頁!

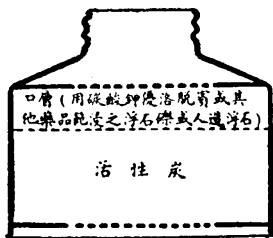
(3) 過濾吸收罐 B 重 310 g. 并能吸收

5,0 g. 氯	3,5 g. 亞硫酸
8,0 g. 光氣	0,7 g. 氮
9,6 g. 四氯化碳	5,9 g. 鹽酸
0,5 g. 氯氣酸	

惟此濾層之效用常因空氣之溫度,活性炭之品質新舊而有變動!口層亦然!

呼出或吸入者，必經過此過濾吸收罐，以後者普通皆不另裝洩氣管也。

[擺動式呼吸!(Pendelatmung)
氣體濃度，及其滌淨作用與過濾吸收罐之耐用性之重要關係?]



第 22 圖 過濾吸收罐 B

(b) 浮懸物，彈簧蓋，高效能之
過濾器。

69. 試驗：將雪茄煙，或紙煙之烟，吹過如 19 圖之活性炭
濾層，又或經過 1916 年軍用面具之過濾吸收罐，及吸收罐 B I

結果：雪茄烟不被炭層所阻住。

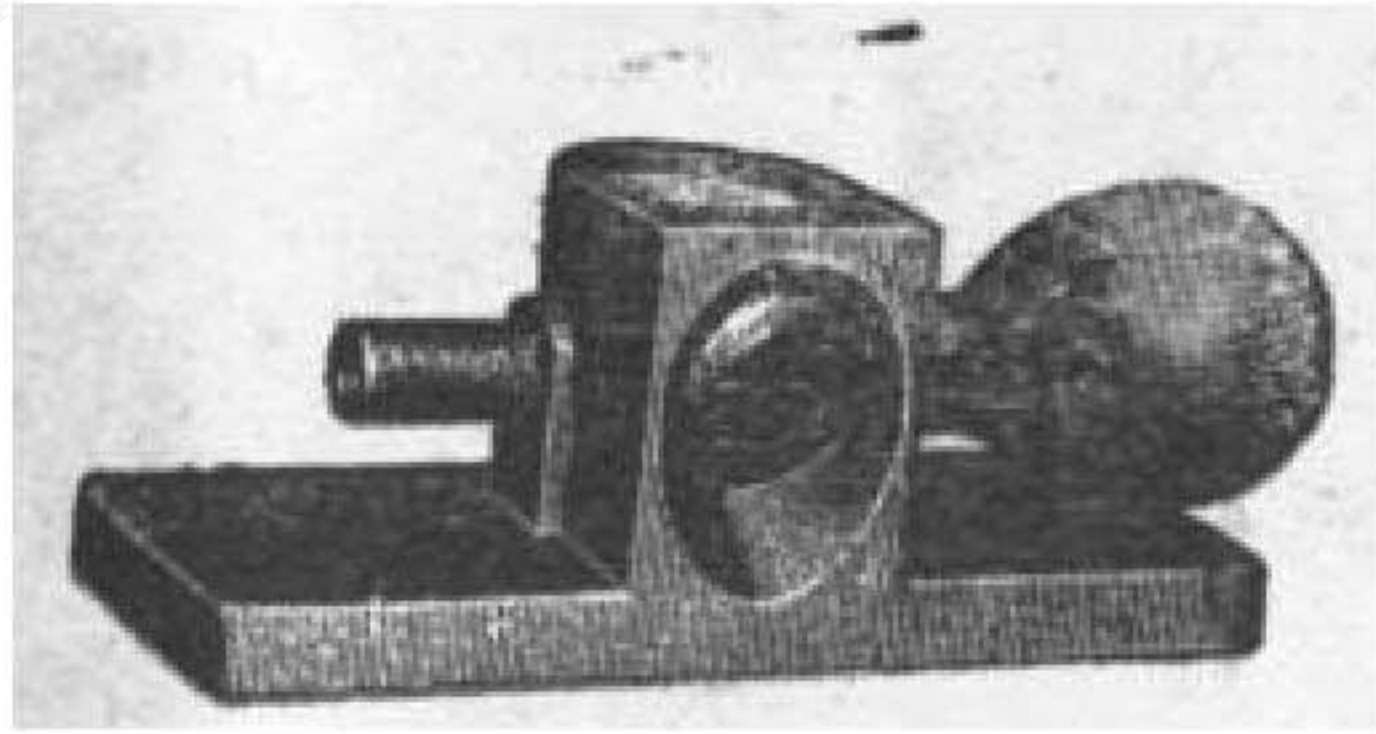
儀器：過濾吸收罐 B，或 1916 年陸軍面具之吸收罐及收受
器如 21 圖，香烟。

70. 試驗：用“觀察氣體之布郎氏活動 (Brownsche Bewegung) 之儀器”(23 圖)，將香烟之烟霧，在顯微鏡下(接眼鏡
3, 接物鏡 3, 放大 100 倍)加以觀察。

結果：烟霧在儀器之顯微鏡下視之，顯出光點之曲折移動
(布郎氏活動)，其所發之光，即烟粒之反光作用也(與氣體之
分別?)。

儀器：如 23 圖之儀器、香烟、顯微鏡(放大百倍，接眼鏡
3, 接物鏡 3)。

注意：氣體(Gase)乃由分子之分散所成；烟(Rauche)則



第 23 圖 鑑別氣體或霧之布
耶氏活動用器, 附用顯微鏡

由分子集團之分散而成(膠質素的分散度), 並具反光之能, 烟霧自身活動之速度較氣體為弱。因此烟霧在通過吸着炭層時, 與炭接觸, 並被吸收之機會較少: 惟大

部隨吸入之空氣傍炭而過。

71. 試驗: 重演試驗 69, 用根據第 29 及 23 試驗所製之氯化銨烟霧或硫酸霧。

結果: 氯化銨及硫酸霧亦不能被炭所吸着!

儀器: 如試驗 69, 另加如試驗 23 或 29 之發霧器。

藥品: 發霧所需者。

注意: 霧與烟行為相同, 二者皆浮懸物也。

72. 試驗: 試驗 69 中之炭濾, 用 Schleicher & Schüll 廠所出之浸抽用紙袋, 附用一孔塞以代之, 並吹過氯化銨或硫酸霧。

結果: 厚濾紙能將浮懸物阻濾。(彈簧蓋!)。

儀器: 如試驗 69, Schleicher & Schüll 出品之浸抽用紙袋及具一孔之橡皮塞並 10 cm 玻管以代炭濾。

藥品: 發生烟霧用者。

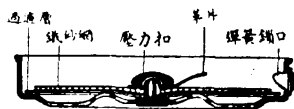
73. 試驗: 將上試驗之發霧器關閉, 而用橡皮吹氣球將空氣吹過紙袋。

結果：烟霧不能被吹氣由濾紙沖滌而出。

儀器：如試驗 72，無須發霧器，惟以橡皮吹氣球代之。

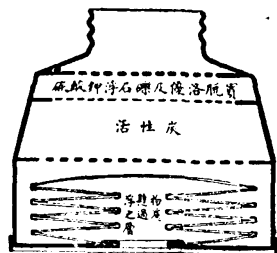
注意：烟霧之過濾並無滌淨作用！浮懸物漸使濾紙壅塞（呼吸之阻力增加）。

用途：因戰時引用之有毒浮懸物（見軍用物質面具透過物），致面具中之過濾吸收罐必須添加浮懸物之濾層。其所引用最簡單者，為歐戰時所用之彈簧蓋（如 24 圖），即一多細孔之紙張，置於有孔之洋鐵蓋之下，並能以彈簧緊夾於過濾吸收罐者。



第 24 圖 彈簧蓋

此即近日高效能過濾器 (1) (如 25 圖) 之先鋒。在高效能之過濾器內，濾紙裝於炭層之前，有如手風琴之摺狀。因其高度之呼吸阻力，故若欲久用，必須裝在具有洩氣管之面具上，而此種洩氣管亦能直接裝置於高效能之過濾器中。



第 25 圖 高效能之過濾器，

圖式

V. 一氧化碳之防禦

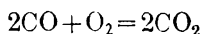
自試驗 49 至試驗 73 之一叢舉例，以下仍將連續增加 (2) ，

(1) 從事民衆防空之兵員，只准引用所謂之 S-面具，及 S-過濾吸收罐，後者之功用有如高效能之過濾器。

(2) 見第三章比較軍用物質及其代用品之吸着試驗

明白指示各種毒氣，可由吸入之空氣中排除，或藉活性炭之吸着作用，或藉化學之縛住吸收，或則兩法皆可引用。爲縛住氣體所用之化學藥劑，雖其應用有賴於其與氣體之化合速度，同時此節亦至明顯，即所欲吸收之物質，在常溫下發生化學變化愈遲緩，則欲求相當之吸收藥劑亦愈困難。是欲求一有效藥劑以吸收一氧化碳，活性炭對此並無相當吸着之功能，至今尚無所發現，且，有效藥劑似乎並不存在。爲防禦此氣，欲求一輕便之呼吸防毒面具，不得不另覓他徑。此氣雖不能用爲戰爭毒氣⁽¹⁾，但戰時亦易因而發生危險⁽²⁾（在不暢通風之處，因炸彈或火患或爆炸作用而使煤氣管擊裂）。

吾人皆知，一氧化碳可在空氣中燃燒，依以下之方程式



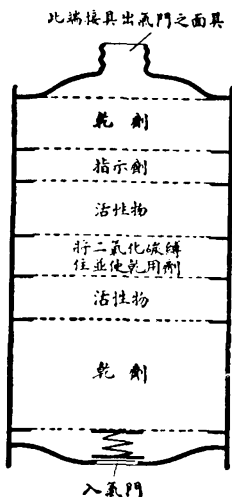
而生成二氧化碳，後者易被鹼性藥物所結合。此氧化作用可在常溫下進行，即在冬冷之季亦能發生，只須一氧化碳與空氣同時經過適宜之接觸劑，劑爲美國研究者所發現，（“Hopcalit” 根據 John Hopkins California University）此乃各種氧化物之混合，其主要成份爲二氧化錳。關於此劑之組成，文獻中可得不同之記載：如，Hopcalit I = 50% MnO_2 + 30% CuO + 15% Co_2O_3 + 5% Ag_2O ，Hopcalit II = 60% MnO_2 + 40% CuO

(1) 一氧化碳較空氣爲輕(1 升重 1.25 gr)故易爲風吹散。

(2) 此處姑一并提及工業及日常生活上常遇之一氧化碳危險。

等等(1)。此等混合劑乃由特別方法所製造，並形成顆粒(2)。其功能亦如多數接觸劑，主要視其製造方法及其表面之性質。如遇潮濕則其功用受損。故“一氧化碳之過濾器”(圖 26)，如Auerge-
sellschaft, Berlin O 37 所製者，必須接連於乾劑層(CaCl₂)，並須防慮一氧化碳之透過。但氣將透過之時，其潮濕必與另加之二碳
化鈣層發生作用，而發出乙炔臭，立被載面具者所察覺，故可視
為嗅之指示劑(3)。因一氧化碳之接觸氧
化，必用空氣中之氧，故“CO-濾器”之應
用只能限於空氣中含一氧化碳至 6% 者
為止。但此條件多能達到也。

一氧化碳接觸劑之製造，非僅簡單
混合所舉之成份即可成就。故吾人將以
他法表演二氧化錳傳遞其氧與易於氧化
之物質。吾人將繼用現成之活性體柏林
奧爾公司所出之霍布加力特 (Hopcalit
der Auergesellschaft Berlin) 以氧化
一氧化碳。



第 26 圖 一氧化碳過濾
箱，圖式

(1) 見 Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie VI. 2. Auflage.

(2) 見 A. P. 1845823, 可向 Patentschriftenvertrieb C. Heymanns Verlag Berlin W 8, Mauerstrasse 購閱。

(3) 律白克維革廠 (Drägerwerke-Lübeck) 所製之一氧化碳過濾，當乾劑
用盡時，呼吸阻力必漸增加，容易察覺。

74. 試驗：於 150 cc 之伊氏燒瓶中（27 圖），置 30 cc 之甲醇或乙醇，另於前面一洗瓶中，盛 15 至 20 cc 之水，並於中間之反應管中，裝入依下法所製之二氧化錳接觸劑：10 cc 30 % 之硝酸錳溶液可用石棉⁽¹⁾ 吸取後，置磁鍋中灼燒至不發出氮之氧化物氣而後止。

舉行試驗時，將醇在水鍋上加熱，至約 50°C ，使強烈之空氣流先經氯化鈣使乾而後吸過器中。同時於二氧化錳石棉處稍稍加熱。無何，此接觸劑灼紅，火即移開，仍自繼續燃灼。5 至 10 分鐘後，將伸入醇中之導氣管拉出約 6 cm.，如是任全器在繼續之空氣流中冷卻。前瓶內水所溶解之試驗成品（醛！）⁽²⁾ 取數滴，滴於一試管中，管內盛硝酸銀銨溶液，並加強氫氧化鉀後溫熱：結果黑銀或銀鏡分出（反證用平常之甲醇或乙醇？）

結果：二氧化錳——石棉使醇蒸氣被空氣氧之氧化加速。

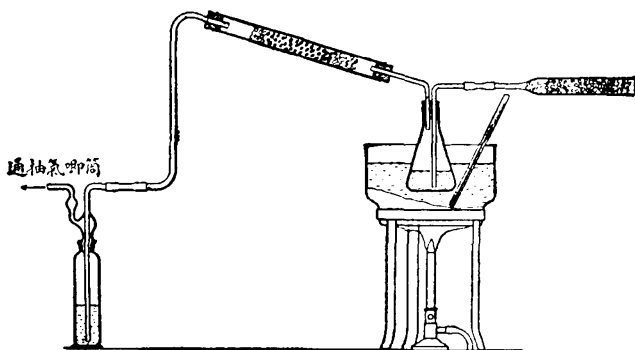
儀器：洗瓶、2 副 8 cm 長之連接橡皮管、S-形之彎玻璃管、反應管 20 cm/20 mm、2 具一孔塞、玻璃絨、彎管、直角彎度之引管、150 cc 伊氏燒瓶及塞、氯化鈣管、水鍋、鐵三腳架、本生燈及

(1) “古氏濾鍋 (Goochtiiegel) 用之石棉” Schering-Kahlbaum-Katalog Nr. 0479

(2) 乙醛之存在可依 Rimini (Beilstein-Ergänzungsband I) 法鑑定之，法於醛溶液中加入 2 至 3 滴之 1% 硝基鐵氰化鈉溶液并加入同量之一氯陰團。藍色即指示醛之存在。

橡皮帶、溫度計 100°C 、2 試管。

藥品：二氧化錳接觸劑，甲醇或乙醇，10% 之硝酸銀溶液，
氨，10% 之苛性鈉，一氮陸圓，1% 之硝基鐵氰化鈉溶液。



第 27 圖 醇蒸氣被空氣氧之接觸氧化器

75. 試驗：試管中置 5 cc 5 至 10% 之硝酸銀溶液，將濃氨溶液一滴一滴加入，加至使其初生之氫氧化銀沉澱復行溶解而止，後加入 1 cc. 之 10% 氫氧化鉀。此溶液之一部分，傾另管中，導入少量之一氧化碳⁽¹⁾，其餘之溶液則以少量之煤氣通過之。二溶液皆因析出之銀而呈櫻色至黑色。

結果：一氧化碳使鹼性之硝酸銀鈹溶液還原：一氧化碳之

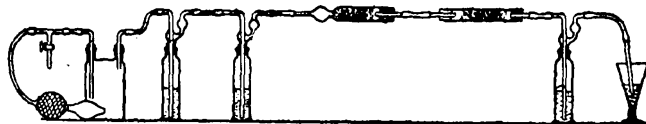
(1) 一氧化碳之製法：將濃羧酸滴於 100°C 熱之強硫酸，并使所發生之氣聚於 Müllerschen 鐘形量氣計。

鑑別反應⁽¹⁾。

儀器：2 試管、一氧化碳發生器、通氣橡皮帶、導管。

藥品：5% 之硝酸銀溶液，25% 之氨，10% 之氫氧化鉀，製一氧化碳應用藥品：強硫酸、濃蟻酸。

76. 試驗：欲示“霍布加力特”(Hopcalit) 對於一氧化碳與空氣混合劑之功能，可用如 28 圖所示之儀器。如圖，以下儀器按序陳例：一雙口瓶容量 1000 cc.，一洗瓶盛 20% 之苛性鉀，一洗瓶內盛新鮮之石灰水，一氯化鈣管，一為裝貯接觸劑之反應管，一洗瓶內盛鮮石灰水及一通至一酒杯內之引氣管。在反應管內裝入 6 至 8 cm 長之活性劑“霍布加力特”於玻璃絨之間，並於酒杯內傾入如試驗 75 所備之鹼性硝酸銀銨溶液為鑑定一氧化碳之用。將 100 cc. 之煤氣，或 15 cc 之一氧化碳，經一玻璃噴口，壓入雙口瓶內，並用橡皮吹氣球將空氣吹過器之全部，約每秒鐘吹 10 氣泡（用螺絲銅夾調節）。不久，與反應管連接之石灰水，變渾濁，而銀試劑則仍清明。



第 28 圖 一氧化碳於霍布加力特存在下被空氣氧之氧化作用

(1) 鑑定一氧化碳之試藥，亦可引用一稀淡之氯化亞鉑溶液，其曾加入少許醋酸鈉者，或用五氧化磷之發煙硫酸溶液。前者發生黑色，後者藍綠色。

結果：一氧化碳燃燒之接觸劑，霍布加力特，在常溫下已能使一氧化碳被空氣氧所氧化而成二氧化碳。

儀器：橡皮吹氣球、螺絲銅夾、T-形玻璃管附玻璃活塞、玻璃噴瓶容量 100 cc 附 25 cm 長之橡皮帶、1000 cc 容量之雙口瓶附二管及 2 具一孔橡皮塞、引氣入管、導氣出管，二者皆彎成直角、3 洗瓶、氯化鈣管及一孔塞、反應管 20 cm/18 mm 附 2 一孔塞、3 玻璃管 10 cm/8 mm、玻璃絨、引氣入管、7 連接橡皮帶各 8 cm 長、1 酒杯。

藥品：霍布加力特或活性劑，石灰水，25% 之苛性鉀，銀試劑以測驗一氧化碳者按試驗 75。

77. 試驗：取一長 20 cm，直徑 18 至 20 mm 之玻璃管，裝入數顆之霍布加力特於玻璃絨之間，並用具一孔之橡皮塞接連於一氣體引入管，及一向下彎曲之氣體導出管，管之出口端，穿入盛鮮石灰水之試管內。若任稀薄且經氯化鈣管使乾之煤氣，或一氧化碳，流入全器，則活性劑必灼紅，而前列之石灰水，即顯出碳酸鈣沉澱。

結果：即無空氣之存在，霍布加力特亦能使一氧化碳氧化而成二氧化碳。因此其自身氧量用盡，至不具接觸效能為止。

儀器：玻璃管 20 cm/18 mm、2 具一孔之橡皮塞、2 玻璃管 10 cm/8 mm、玻璃絨、引入管、試管、2 條 8 cm 長之連接橡皮帶、Müller 量氣計或量氣瓶及一氧化碳、煤氣管附尖口。

藥品：霍布加力特、石灰水、（一氧化碳）。

VI. 氧氣發生器

以上所述之一切過濾器具，必須具有充分之空氣以供呼吸時始有效用，則至為明顯。其中無一能由自身發出氧氣以供呼吸之用。是以不論何時，如空氣中氧氣不足時，必藉助於氧氣發生器。氧氣發生器中，至今仍屬重要者，僅有在不詳之情形下為急救工作所用可以自由攜帶之氧氣發生器，具有複雜之氧氣標準器者。此器在此姑不論及。新近特別之器具已臻完全之成功，於中氧氣可於應用時由化學變化而產生，則簡人用此以保護呼吸者，可稱穩當。此種器具，可依其氧氣發生方法，分為二種：

1. 器具，其氧氣之發生無須倚賴呼出之氣者。

在此種器具中，氧氣乃由一氯酸鉀·氧化鈷或二氧化錳混合物所發生，惟須加入鐵粉。此混合劑製成磚塊以供應用，並可由衝擊引火而燃燒，燃燒時徐徐發出幾乎同量之氧。約每分鐘2,5升。為供促成氯酸鉀由內發熱之接觸分解作用所需要之熱量，可由同時鐵粉之（比較5頁）氧化作用所發生之熱量以供應之（發熱劑！）。

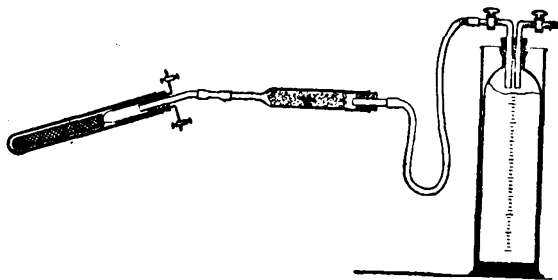
78. 試驗：在一磁皿中，細密混和

5 g. 氯酸鉀粉

4 g. 鐵粉(Ferrum reductum)及

0,5 g. 氧化鈷或 1,5 g. 二氧化錳粉

此混合劑裝入一石棉紙所製之捲袋內（長約 10 cm 直徑 10-12 mm，厚約 1-2 mm），並用木棒或玻棒緊壓之，然後取一刀尖量之點火媒⁽¹⁾置其上。將此紙袋插入一厚玻璃之反應管中，如 29 圖，並將橡皮塞塞上，塞之中央，通過一電流點火電線，及一導管，而與玻璃絨過濾裝置及 Müllerschen 鐘形量氣計連接。注意電線必須接觸點火媒！如是，通過電流，使電線灼熱，點火媒即起始燃燒，并使氯酸鉀磚塊燃燒。（燃燒起始可將電截斷。）氯酸鉀磚全部燃燒而徐徐發出約恆量之氧，後者可於試驗完畢時，用灼紅之木片鑑定之。



第 29 圖 由氯酸鹽磚發出氧氣

結果：“氯酸鹽磚”點火燃燒，發出約恆量之氧。

儀器：厚且難熔之玻璃試管、石棉紙、圓木棒、具一孔塞附電流點火裝置及導管、8 cm 連接橡皮管、氯化鈣管及玻璃絨附一孔塞、玻璃管 10 cm/8 mm、50 cm 長之連接橡皮帶、全部鐘

(1) 見第 5 頁。

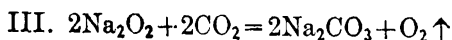
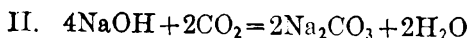
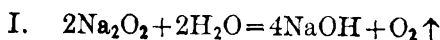
形量氣計附底套盆、磁皿、調藥刀磨擦皿及鉢、本片。

藥品：氯酸鉀、鐵粉、氧化鈷等，二氧化錳（燒過！）

發出之氧，可在氯酸鹽器內，經特別之過濾器（30 圖）使與隨附之烟粒分離，後聚入呼吸袋中。呼出之氣，經鹼袋去水及去二氧化碳後，亦聚入呼吸袋中。

2. 器具，其氧之發生藉呼出之氣者。

利用呼出之氣，二氧化碳及水，在緊閉之呼吸器中與過氧化鹼之化學作用以革新器中空氣，此種思想歐戰之前即已有之⁽¹⁾。關於此類之化學變化，可以下列方程式表之。

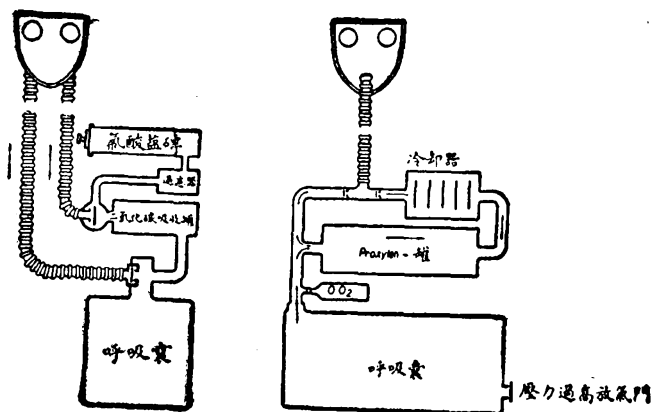


此式顯示過氧化鈉乃連合標準器中之氧瓶（I 及 III）與鹼罐（II 及 III）之功能；鹼罐在 1. 下所論之器具中，仍須特別構造。惟在實用上，此種行為尚呈許多困難，特別因過氧化物之“碎裂”遲緩，此數年來始將此困難勝過。蓋普通之過氧化鈉經水分解後（成過氧化鈉之水化物⁽²⁾）變易於感受變化，且其活潑性，亦由適宜之形成磚狀及粒顆而加強。最終，其碎裂速度亦能使之加增，乃將相稱之器具，商名 Proxylith 或 Proxylen 器具，如

(1) 比較 Bambergern B öck, Zeitschr. Angew. Chem. 17, 1428(1934).

(2) 已知者有過氧化鈉之水化物多種。

第 31 圖用一小型二氧化碳罐順序接連之，此罐能在壓力發生下一次發出 4 升之二氧化碳（比較方程式 III）。



第 30 圖 氣酸罐發氧器

第 31 圖 Proxym-器(圖式)

欲知過氧化鈉之性能可行試驗 79 至 82。

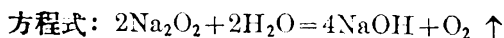
79. 試驗：取一磁匙裝滿過氧化鈉(1)，傾入試管中，并混以 1 cc. 之水。發出之氣可用灼紅之木屑驗之，溶液則以紅色石蕊試紙驗之。

如欲舉行定量之測驗，可用如 18 圖(47 頁)所示之試驗程序，惟用一 50 cc 或 100 cc 容量之試瓶以代密勒氏鐘形量氣計。有柄之玻球，可由長 10 cm 直徑 4 mm 之薄玻管吹製，裝入 0,15 至 2,0 g. 之過氧化鈉，并藉吹氣燈將管柄熔封(稱計準確至 0,1 mg)。慎將玻球滑入一吸瓶，加入 10 cc 之蒸

(1) 分析用之過氧化鈉 Schering-Kah'baum-Katalog (2786)

縮水并將全部器具裝好。先測定試瓶中氣體之位置，然後將吸瓶稍稍動搖以使有柄玻球破裂。待氣體發出停止，仍測定試瓶中氣體之位置，并將兩次所測定之位差折算至標準情形之下之值。吸瓶中之溶液，可直接用 $N/10$ 鹽酸或硫酸滴定之（以酚酞為指示劑）。

結果：過氧化鈉，遇水產生氫氧化鈉，并發出氧氣。



儀器：試管、木削、如 18 圖之儀器惟以試瓶代量氣計、100 cc 滴定管。

藥品：過氧化鈉、紅石蕊紙或酚酞指示劑、 $N/10$ 鹽酸或硫酸。

80. 試驗：在一容量 150 cc 之磨邊直立筒中，置適量之過氧化鈉，至鋪筒底約 $1/2$ cm 厚為止，并以濕二氧化碳 (1) 充滿全筒。用玻璃片將筒封蓋，任其貯立 5 至 10 分鐘之久，然後以灼紅之木削，試驗筒內之氣。此法不能測定有氧氣之存在，即有氧氣亦必量微。

結果：平常之過氧化鈉與濕二氧化碳殊難察得能生若何之變化。

儀器：150 cc 直立筒及玻片、二氧化碳發生器、木削。

藥品：大理石，25% 之鹽酸（為製二氧化碳！），過氧化

(1) 製法以 25% 之鹽酸滴大理石上，并使發出之氣經水洗過。

鈉。

81. 試驗：取一半盛清水之磁皿，置一張 40×40 cm 紙上，環散市面可以購得之過氧化鈉於皿外沿，後用約 30 cm 直徑之結晶皿罩之。約經一時⁽¹⁾，起初黃色，之粒顆因吸收水汽（可以定量舉行），漸變白色。若全部皆變白色，乃將成品存具玻蓋之瓶中。成品取出一匙，重演試驗 80！氧之存在可以明顯的證明。

結果：過氧化鈉可由謹慎混和水汽而活性化（靈敏化），即能與二氧化碳化合發生氧氣。

儀器：如試驗 80，并添：40×40 cm 紙張、磁皿、30 cm 直徑之結晶皿。

藥品：過氧化鈉⁽²⁾ 及如試驗 80 之藥品。

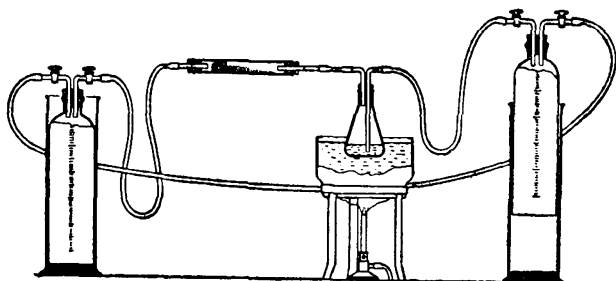
82. 試驗：另有一法以舉行試驗 81 較易達到良好結果：第 32 圖中所示之一 500 cc 容量之量氣罩中，裝少許之濃鹽液，并於其上充滿二氧化碳（係由大理石與鹽酸所製成經水洗滌者），同時通此氣入伊氏燒瓶內之水使其飽和。如是在量罩內量 250 cc 之二氧化碳（活塞緊閉），并以稍稍傾斜狀態連上一 20 cm 長之反應管，管內預置 10 cm 長 $\frac{1}{2}$ cm 厚之依試驗 81 法靈敏化之過氧化鈉⁽³⁾ 一層（一邊用玻璃絨塞住）。如今，將伊氏

(1) 依空氣濕度約 20 至 40 分鐘。

(2) 見 67 頁註 (1)。

(3) 代此亦可引用 Anorgosellschaft-Ber'in 037 所出之“Proxylon”，乃粒狀之特製活性過氧化鈉。

瓶內之水在水鍋上加熱至 $50-60^{\circ}\text{C}$ ，并使二氧化碳，藉二量氣筒之升降，及活塞之開閉，通過反應管中之過氧化鈉上者三至五次。過氧化鈉必因而發生強熱而吹脹。利用一水槽由任一罩筒中取出一滿試管之氣試驗之，(1)以灼紅之木屑，(2)以新鮮之冷石灰水。木屑立刻發火；石灰水內不至發生或只發生少量之碳酸鈣沉澱。但如取少許已經變化之過氧化物，置一具有滴漏斗及導管之伊氏瓶內溶解於水，以稀硫酸使呈酸性，將發出之氣引入石灰水中，則生濃厚之白色碳酸鈣沉澱。



第 32 圖 用靈感化之過氧化鈉以變化濕二氧化碳器

結果：靈感化之過氧化鈉與濕二氧化碳發生強烈作用而成氧氣并合成碳酸鈉。

方程式：見 I—III

儀器：2 密勒氏量氣計 500 cc. 全具附 2 底套、120 cm 連接橡皮管、2 長 50 cm 之連接橡皮管、反應管 20 cm/20 mm 2 具一孔之橡皮塞、2 玻璃管 10 cm/8 mm、10 cm 連接橡皮

帶、250 cc 伊氏瓶附具二孔塞、引氣入管及導氣出管，二者皆彎成直角、水鍋及鐵三腳架、本生燈附橡皮帶、水槽、引氣管、試管、木削、250 cc 伊氏瓶附具二孔塞、滴漏斗、直角彎度之導氣出管、10 cm 連接橡皮管、引氣之入管、試管、二氧化碳發生器。

藥品：靈感化之過氧化鈉、大理石、25% 鹽酸、石灰水、稀硫酸。

第三章 化學軍用物質

(軍用毒氣)

參考文獻· Flury u. Zernik, Die schädlichen Gase, Springer, Berlin, 1931.

Meyer, Der Gaskampf und die chemische Kampfstoffe, Hirzel, Leipzig, 1925.

Hanslian, Der chemische Krieg, Mittler & Sohn, Berlin, 1927.

Müller, Die Chemische Waffe, Verlag Chemie, Berlin, 1933.

Hampe, Der Mensch und die Gase, Räder Verlag, Berlin-Steglitz, 1934.

Rumpf, Gasschutz, Mittler & Sohn, Berlin, 1932.

Wirth-Muntsch, Die Gefahren der Luft und ihre Bekämpfung, Stilke, Berlin, 1933.

Muntsch, Leitfaden der Pathologie und Therapie der Kampfgaserkrankungen, Thieme, Leipzig, 1934.

Stolzenberg, Darstellungsvorschriften für Ultra-
gifte, Stolzenberg-Verlag, ebenda, 1933.

Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie,
II. Auflage.

Klumb, Gasschutzfibel, Verlag "Offene Worte,"
Berlin W35.

A. 通論

歐戰之前及歐戰時，各戰國所從事研究之化學毒品，欲以應用於戰場上者，為數不下三千種，但其中只約二十種實際可以引用。此數如此之少，實因此物質所必具之條件甚苛，如：能抵抗空中氧氣，抵抗空中及地下之潮濕，對於槍彈質料不加損害，能耐轟炸，生理上有強烈之作用，氣體量重等，此外依其應用目的（進攻或防守之軍用物質），尚有其他特殊條件。此說明復足以打破一切誇大說稱有具更強功用之祕密新發明。若視此物或彼物為可以引用為軍用物質則屬可能，但對於其性質上所須要之種種條件，當然已能限制更有發現較現在所知者具較優之效能之可能性。應用毒氣之目的，在使敵人失去戰爭能力或在誅殺。故其作用能及於人體之各部位或機關，茲分別之如下：

1. 眼之刺激性物質

2. 肺毒或窒息軍用物質

軍用記號爲	綠十字(1)
3. 皮膚或細胞糜爛毒氣	
軍用記號爲	黃十字
4. 鼻喉刺激性物質	
軍用記號爲	藍十字

但如此記號方法，并無絕對之分別意義，反而毒氣之效用常相參雜。故適宜之命名仍視實用時所欲達到之主要效用爲定。

毒氣中只有一種在常溫下爲氣體者即光氣是也；其餘之毒氣或爲液體，亦如所有液體能在空中揮發者；或爲固體物質，其自身幾不能或微能揮發者。當毒氣彈爆發時則毒氣體化氣或化霧或被分散。如物質之揮發能力愈大，則其化爲氣體之過程亦愈易成就。揮發性者即指軍用物質在一定之溫度之下，每 cbm 之空氣中能揮發出之最高量。故米蓮氏 (Mielenz) 命之曰飽滿濃度。隨溫度而加增；惟其數值不能指示揮發之速度。此量亦不能於傾刻之間立由開蓋之藏器內揮發而出。反之，此量之揮發平常必需較長久之時間。吾人若取水之性質以比較之則易於明瞭。水之揮發能爲 2000/20°C 但如將 2000 mg = 20 g. 之水置試管中，在 20°C 時任其自由揮發，則雖數小時後，亦未嘗覺其量有減少者。蓋揮發可因較大之表面與空氣流動（街道之雨水）而加速。

或以氣體狀態，或以浮懸塵狀，或液體細滴，軍用物質對人

(1) 歐戰時充滿此類毒氣之彈丸皆以相當有色十字以爲記號。

發展其作用。多數軍用物質具一刺激性之起始(Reizschwelle), 簡作 Rschw., 可以軍用物質之濃度 mg/cbm 適足以發生刺激者表之。濃度愈增則刺激性愈強, 終達不能容忍之限度。常人不能忍受之最低軍用物質濃度 mg/cbm, 謂之軍用物質之不能忍受界限(簡作 Ug)。為比較軍用物質之毒害(尤以毒害呼吸機官)作用起見, 哈柏(Haber)氏引用所謂之致死積或效用積, 此即軍用物質之濃度 c (mg/cbm 示之) 與作用之時間 t (以分鐘計之) 之積:

$$W = c \cdot t.$$

且謂如人吸入 c mg/cbm 之毒氣 W/c 分鐘之久, 或 W mg/cbm 之毒氣一分鐘之久必受致命傷。文獻中關於 c. t. 之值多數皆根據動物試驗, 且為平均之數值。軍用物質對於人類之毒害效力尚無可靠之數值。按哈柏氏之致死積不能視為固定之值。以動物為試驗時各種情形(如個別之感受能, 體態之強弱, 生活習慣等)足以影響試驗之進行者均須顧及, 同樣軍用物質之於人, 大都因其各別情形而異(如對病人, 弱者或健強者之傷害不同, 心理上之抵抗, 習慣及神經感覺過敏等)。

總括之:

揮發性 Flüchtigkeit (Fl.) 乃某溫度下之最高揮發量, 以 mg/cbm 表之。

刺激性之起始 Reizschwelle (Rschw.) 乃以適足以發生刺

激之量，以 mg/cbm 表之。

不能忍受之界限 Unerträglichkeitsgrenze (Ug.) 乃適為不能忍受之最低量，以 mg/cdm 表之。

致死積 Tidlichkeitsprodukt (c. t.) 乃一分鐘內吸入而致死之氣量，以 mg/cbm 表之。

例如：

1. Fl 600 20° 意即 其物質在 20°C 時任其揮發，每 1 cbm 之空氣最多能含 600 mg。

2. c. t. = 3000 意即 如人在每 1 cbm 含 3000 mg = 3 g. 之毒質之空氣中呼吸一分鐘，或在每 1 cbm 含 1000 mg 之毒質之空氣中呼吸三分鐘之久必有致命傷。

3. Ug. 60 意即 每 1 cbm 之空氣中如含 60 mg 之毒質（或 100 cbm 之空間具 6 g. ！毒量），則人不能忍受，換言之，人不能在如此之空氣中停留。

此特別表號連同熔點，比重，及升重 (Litergewicht) 均舉於以下之試驗說明中，無論其為實驗的或理論的檢討。軍用物質之詳細效能皆在每類軍用物質之緒論中列舉之，有時且將物質之特別作業方法在緒論中申述之。

注意：

試驗者在實行以下有記號 * 之試驗時若照實驗程序引用所示之儀器者，得有三層之防護：

1. 儀器之特別構造穩固，
2. 儀器具有特別防護裝置（如炭罐等），
3. 應用較少之質量。

B. 眼之刺激性物質

此類主要含有五種軍用物質：

溴化二甲苯

氯溴甲苯⁽¹⁾

溴丙酮

溴丁酮

苯氯乙酮⁽¹⁾

此等物質，當其為氣體或浮懸物而濃度甚小時，祇足以刺激眼膜，但若濃度較大，則能使眼蓋之反照自閉力弛放，并發生眼淚。在新鮮空氣中，此刺激現象易自消散。

一切所舉之眼之刺激性物質，其刺激性及不能忍受界限之值，皆遠在致死積之有害濃度之下：

例如溴丙酮：

Rschw. = 1 mg/cbm

Ug. = 20-30 mg/cbm

c. t. = 約 6,000

(1) 歐戰後之軍用物質。

假定一成人平均每分鐘吸入 $8 \text{ Lt} = \frac{1}{125} \text{ cbm}$ 之空氣（靜處之時），則此人最少須吸入 $\frac{6000}{125} = 48 \text{ mg}$ 之溴丙酮始致受致命傷。若云吸入 48 mg 之溴丙酮，則試驗者實不至如此，且亦無其機會，蓋每 1 cbm 中如含有 $20\text{-}30 \text{ mg}$ 之物質已屬不能忍受（等於每分鐘最多可吸入 $0,24 \text{ mg}$ ），則此人決不至在內呼吸 200 分鐘之久，吸入至致死之量而後止。

戰時引用眼之刺激物質，目的在迫敵人戴上防毒面具，或在使居民大起恐慌避入防毒之地窩內。刺激物質決難達到重大之傷害。有者可供警察行動用之催淚物，有者因其刺激性數值甚低用為防毒面具之試驗用氣（如檢驗其不透性及其過濾吸收罐）。

防禦上四種之毒質可用過濾吸收罐 B，若防禦苯氯乙酮惟有高效能之過濾器可為絕對之保護。被眼之刺激物質所蔓延之空間可藉空氣流通以去毒。特別戒備方法以使街道去毒者可以免用，蓋一切眼之刺激性物質較易被風吹散或被水及地面潮濕所轉變成為無毒之物。

預 防 準 則

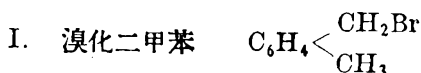
敘述製備方法所舉之炭罐或浸抽用之紙殼為浮懸物質之過濾器（獨供苯氯乙酮之用），能呈完全之防護。惟特別應注意者即橡皮塞及橡皮管當用優良且能緊塞者。所製備物質之沸點皆高於試驗時之溫度二倍，故即不幸反應管破裂不至發生危險，蓋

此物質較難揮發，溴化丙酮除外，後者因其比重(1,6)，在製備所用之水鍋之水中沉下⁽¹⁾，且易以加入多量之苛性鉀以毀之。對水及鹼，刺眼物質皆具較少抵抗力。

當眼受刺激流淚時，即到新鮮空氣中！不可擦眼！場所使通風！

當試驗效力時，氣勿無需要的吸入！

液體之軍用物質不可沾在手上，必要時用 5% 之氫氧化鉀及肥皂洗潔之。



歐戰時之隱名： T 物質

密度(氣體)8,3⁽²⁾；密度(液體)1,31；沸點 216°C；揮發性 663；刺激性之起始 1,8；不能忍受界限 15；致死積 = 6000-7500；可以化氣；防護：吸收罐 B。

溴化二甲苯乃由二甲苯 $C_6H_4(CH_3)_2$ ，苯之同族體，所誘導而成。與二甲苯之各異性體相稱者有三種簡單之溴取代物：



鄰位



間位



對位 溴二甲苯

(1) 此處所製備之其他刺激眼淚物質亦如是。

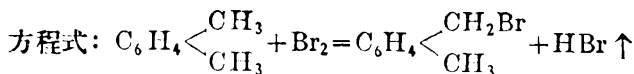
(2) 邁爾 (Meyer) 氏之記號方法 (見文獻) 為升之重量；此處保留之者取其簡便也。

及三種之二溴取代物，乃以二溴二甲苯名之： $C_6H_4(CH_2Br)_2$ 。

1. 溴化二甲苯之製備

83. 試驗* (宜在毒氣櫥中工作)：如 33 圖所示之溴化儀器乃一 30 cm 長之試管，直徑約 20-22 mm，其上藉一雙孔橡皮塞與一球形冷卻器及一毛細長柄之滴漏斗相連接。冷卻管之上端在本試驗及以下相同試驗中，當裝置一炭罐以爲安全之設備，乃一氯化鈣管，中裝一層約厚 8 cm 之新灼過之氣體吸着木炭（玻璃絨！）。此管藉一橡皮帶與一倒懸之漏斗連接，而倒懸漏斗之邊沿適垂入一盛水之玻璃杯，距水面約 0,5 cm。試驗時，置 5,8 g. 之二甲苯於試管中，連接冷卻器，并將試管放入盛水之玻璃杯中加熱至 70 至 80°C。在此溫度及直接日光下加入 2,5 cc 之溴（用滴定管計之！），徐徐流入，約須 30 分鐘流盡。旋即有溴化氫氣由漏斗口發出而入下置水中（發生汽紋，用硝酸銀溶液鑑定之）。全部之溴加入後，靜待成品之色退減至金黃色，始將管置冷水中冷卻之。將管取下，使所成之溴化二甲苯在分液漏斗中經 3 至 5 次之搖動水洗之，而後去水，并以氯化鈣使乾。如此潔淨之溴化二甲苯可置標本瓶中，加玻蓋保藏。

結果：二甲苯與溴在直接之日光下化合析出溴化氫而成溴化二甲苯。



儀器：本生燈附橡皮帶、鐵三腳架及銅絲網、200 cc 燒杯、

試管 (30 cm/20 mm)、雙孔橡皮塞、毛細長柄之滴漏斗、滴定管、導氣出管加長 6 至 8 mm 兩次彎成直角、6 cm 通氣橡皮帶、圓球冷卻器、一孔橡皮塞、炭罐、一孔橡皮塞、導氣管彎成直角、30 cm 接橡皮管、漏斗直徑 4 cm、200 cc 燒杯、天平附砝碼、分液漏斗、玻璃蓋、標本瓶。

藥品：二甲苯、溴、硝酸銀溶液。

2. 性質

(a) 溴化二甲苯，純淨時為一水清之可燃燒液體，置久顏色漸濃。可溶解於酒精及其他有機溶劑。(洗淨瓶器此為重要)

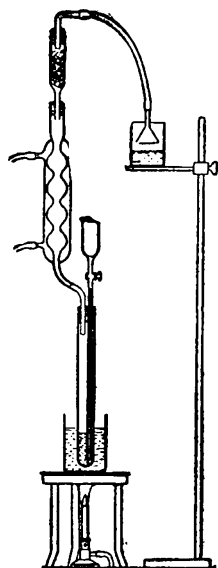
(b) 生理上之感應*：欲表演溴化二甲苯之感應可用滴液管由標本瓶中取一滴，滴於一片濾紙上，紙大 15×15 cm，紙如置離眼約 10 至 20 cm 之處，則眼膜必感受強烈之刺激(試驗後將紙燒毀！)

解毒方法：新鮮空氣，在其中催淚刺激當自消滅。場所須使空氣流通。

儀器：滴液管、濾紙 15×15 cm。

3. 化學行爲

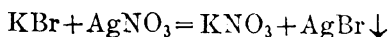
(a) 與鹼之作用



第 33 圖 溴化器

84. 試驗*：用滴液管取 2-3 滴之溴化二甲苯置試管中，加入 5 cc 5% 之氫氧化鉀溶液并在水鍋上加熱(1) 十分鐘，常經震動速熱至 90-100°C，將試管置流水下冷卻後用硝酸使呈酸性，并以硝酸銀溶液使生沉澱。

結果：氫氧化鉀（若用水則程度較弱）能使溴化二甲苯分解——雖較滯緩——而成相當之醇及溴化鉀。



儀器：滴液管、試管、水鍋、本生燈附橡皮帶、溫度計。

藥品：溴化二甲苯、5% 之氫氧化鉀、硝酸、硝酸銀溶液。

(b) 與炭之作用

85. 試驗*：用一毛細滴液管取二三滴之溴化二甲苯置一準確稱過之有柄玻球中(2)（比較圖 10），在打氣燈之鋒火上速將球柄中部熔封，然後再與熔斷之柄一并稱之以計溴化二甲苯之重量。如此預備之有柄玻球當謹慎滑入 Jena 玻璃所製之特別揮發管內如第 34 圖，使其處如圖所示之位置。揮發管之狹口通入一已經計量之炭罐中(3)，炭層長 6-8 cm，管之他端則藉

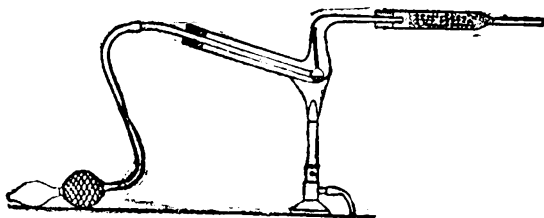
(1) 本試驗雖不含危險性，亦可用小炭袋塞住管口。

(2) 軍用物質之玻球供定性與定量檢驗者可向 Chem. Fabrik Dr. H. Stolzenberg, Hamburg, 購得。

(3) 炭罐用新灼過之炭（防毒面具炭，豆大，見41頁之弁言）裝之較為適宜。

一孔橡皮塞與一鈍角彎度之引入管及一橡皮打氣球連接。藉引管之推進，管之橡皮塞處用脂使滑，將有柄玻璃球衝碎，然後徐徐吹入乾燥空氣流（利用螺絲銅鈎以節制氣流速度）通過全器，至乾燥之空氣乃在打氣球之前置一氯化鈣管使空氣經此吹入器內。同時將軍用物質小心加熱（初用發光火焰，繼用無光火焰）至全部揮發而後止。後停止空氣之輸入，任其自冷！計炭罐之量。

結果：A-炭吸着溴化二甲苯：炭罐重量之增加適等於所用溴化二甲苯之量。



第 34 圖 軍用物質之揮發器

儀器：毛細滴液管、有柄玻璃球、吹氣燈、天平附砝碼、特製揮發管根據金托夫氏（Dr. Kinttof）之設計、橡皮打氣球、螺絲銅鈎、炭罐、玻棒、一孔橡皮塞、本生燈附橡皮帶、氯化鈣管。

藥品：溴化二甲苯，新灼過之防毒面具炭。

86. 試驗*：欲測定炭對於溴化二甲苯之最高吸着能力，可用如上試驗之設備及程序。但所用為吸着之管直徑可 8 mm 長 10 cm，管中玻璃絨間置準確計重之 A 炭（大如豆，約 0.5 g），

並將管與炭同稱計重。揮發管內之有柄玻球裝約 0, 25 g. 之溴化二甲苯，如是，即如前試驗而進行。軍用物質一經透過全器，即因其催淚刺激性而被發覺。此時即將空氣之輸入停止，並將炭管重行稱之。

結果：1 g. 之 A 炭吸着（恆視炭之品質）一定量之溴化二甲苯（折算過濾吸收罐 B 中之炭量）。

儀器：如試驗 85，天平附砝碼。

藥品：如試驗 85。

4. 關於防空之推論

(a) 過濾吸收罐 B 可用以防禦溴化二甲苯。

(b) 鹼與水能將溴化二甲苯分解（去毒？），雖其分解速度較小。

5. 類似之軍用物質

與溴化二甲苯相關聯者除二溴二甲苯外尚有：溴甲苯與氫溴甲苯。

溴甲苯 $C_6H_5CH_2Br$ 乃由(1) 甲苯 $C_6H_5CH_3$ 之溴化而成。歐戰時之隱名為“Cyclit”及卡米特“Camit”（氣體密度為 7,7；液體密度 1.44；沸點 201° ；揮發性 2400；刺激性之起始 4；不能忍受界限 60；致死積 = 約 6000。）

氫溴甲苯，在常溫下為固體，亦由甲苯所誘導而成，即用氫

(1) 無試驗說明。

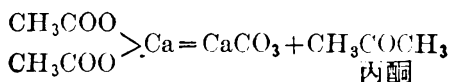
化法（方法可依苯氯乙酮之氯化法行之，見此）製成氯甲苯 $C_6H_5CH_2Cl$ 。後者與 KCN 發生分解而產生 $C_6H_5CH_2CN$ ，更以溴化法使成氰溴甲苯 $C_6H_5CH \begin{matrix} \text{CN} \\ \text{Br} \end{matrix}$ （氣體密度 8,7；熔點 29° ；揮發性 700；刺激性起始 0,3；不能忍受界限 25 至 30；致死積約 7500；不耐爆炸；防護：高效能之過濾器）。氰溴甲苯對水至為穩定。其在地面上之效用如天氣適合，確能維持一日以上。用氫氧化鉀或氫氧化鈉之酒精溶液可將其毀滅（感應？）。未來戰爭之用此物質可為預測。

II. 溴丙酮

歐戰時之隱名：B-質（法：馬多里特，Martonite）

氣體密度 6,1；液體密度 1,6；沸點 $136,5^\circ(1)$ ；揮發性 75000；刺激性起始 1；不能忍受界限 20 至 30；致死積約 6000；可以化氣；防護：過濾吸收罐 B。

弁言：此軍用物質，如其名所示，乃由丙酮所誘導而成。丙酮可由醋酸鈣之乾餾依下方式：



而成，或由醋酸之接觸分解，在 $400-450^\circ C$ 用鐵為接觸劑而成。

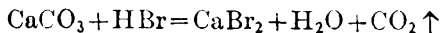
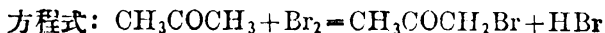
丙酮與溴及氯之反應至為劇烈，故實行鹵化之前，須先用水稀釋。

(1) 在常壓下使沸，將微分解；在 10 mm 壓力下，沸點為 34° ，且不分解。

1. 溴丙酮之製備

87. 試驗* (在毒氣櫥中工作)：如 33 圖溴化器之試管中置 10 cc 之純丙酮，用 5 cc 清水稀釋之，加入 10 g. 之大理石 (大如豆) 並一小撮之紅磷，將試管與冷卻器連接，水鍋中盛入冷水 (試管不浸入水內)，然後從滴漏斗徐徐流入 8 cc 之溴 (用滴定管量之)，使溶液適呈沸騰狀態者 20 至 30 分鐘。倒置漏斗之口發出二氧化碳 (鑑定法?)。冷卻後 (浸入水鍋) 傾出成品，與多餘之大理石脫離 (戴上緊貼之防毒眼鏡! 當心! 防護兩手⁽¹⁾)，成品置分液器中分出上下二層，下層色較黑者為溴丙酮。後者可在分液瓶內用水洗淨，用氯化鈣使乾，然後流入標本瓶加玻蓋妥藏。反應之水——加硝酸使呈酸性後——與硝酸銀溶液化合成 AgBr 沉澱。

結果：溴與丙酮反應產生溴丙酮及溴化氫，後者被大理石所化合。



儀器：如試驗 83，但無須本生燈、滴定管、分液漏斗、試管、標本瓶。

藥品：丙酮、溴、紅磷、大理石粒大如豆、硝酸銀溶液、硝酸、氯化鈣。

(1) 如液體與溴丙酮沾手則於指甲下有發生濕泡之危險。

2. 性質

純粹之溴丙酮實清如水，可以燃燒。易於分出 HBr，因此使其顏色變黑終至凝結如樹脂。其揮發性甚高為 75000；但其刺激性之起始則甚低(1)。其氣霧具強烈之催淚作用。——溴丙酮能溶解於酒精（火酒！），丙酮及其他有機溶劑（洗滌器具此為重要）。

3. 生理上之感應

對於眼膜之感應可依試驗溴化二甲苯之法表演之。溴丙酮在皮膚上，尤以在柔軟之處（指甲）發生強烈之侵蝕作用。（濕泡！當心！）

4. 化學行爲

(a) 與鹼之作用

88. 試驗*：重演試驗 84 用溴丙酮！

結果：溴丙酮甚易被氫氧化鉀所分解〔產生溴化鉀與丙酮醇 (Ketopropylalkohol)〕。

方程式：(1) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Br} + \text{KOH} = \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{OH} + \text{KBr}$

(2) 如試驗 84.

儀器：如試驗 84.

藥品：如試驗 84 另加丙酮。

(b) 與 A-炭之作用

89 試驗*：重演試驗 85 及 86 用溴丙酮！

結果：溴丙酮將被 A-炭所吸着。

儀器：如試驗 85 及 86。

藥品：亦同。

5 用途

歐戰時，溴丙酮用充“催淚氣”而有重要之活動。但在將來戰爭未必尚有其用途，蓋其在刺激作用及穩定性上——並確於存留性上——皆被氯溴甲苯及苯氯乙酮（見此）兩眼之刺激物質所勝過。

因其刺激性之起始甚小（1）且其性質較為無害，故可與溴丁酮（見後）同用以檢驗防毒面具及過濾吸收罐之不透性及功效。舉行此檢驗，可在發臭室內將溴丙酮之腹罇用引火線使其爆裂，而使溴丙酮分散全室。溴丙酮亦可充“催淚氣”——應用於警務上之兵器。

6. 類似之軍用物質

為溴丁酮 ($C_2H_5COCH_2Br$)（歐戰時之隱名：Bn- 物質），乃由丁酮（製造丙酮之副產品）之溴化而成。其化學上及生理上之行為與溴丙酮完全相似。故亦如溴丙酮可用以檢驗防毒面具之不透性及充檢驗過濾吸收罐之用。

III. 苯氯乙酮（歐戰以後之軍用物質）

氣體密度 6,9；熔點 59° ；沸點 245° ；刺激性之起始 0,3；

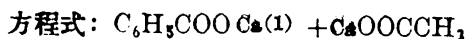
不能忍受界限 4-5; 致死積約 6000 至 7000; 可使膨脹; 浮懸物;
防護: 高效能之過濾器 (S-Filter!)

弁言: 苯氯乙酮乃苯乙酮 $C_6H_5CO \cdot CH_2$ 之氯取代物, 而苯乙酮即所謂“混合”酮之具有苯基 C_6H_5 及甲基 CH_3 者, 前曾所為催眠藥, 商名為 Hypnon, 可由醋酸鈣與苯甲酸鈣混合物之乾餾而得, 沸點為 202° ; 熔點 $20,5^\circ$; 密度 固體 $1,03/20^\circ$ 。

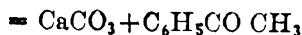
苯乙酮之製備

90. 試驗: 取一不易熔化一端封閉之玻璃管, 直徑約 24mm 長約 30 cm, 並循管長裝入約 15 mm 高之混合劑一層, 乃混合 7 分之苯甲酸鈣與 4 分之醋酸鈣而成者, 後如 35 圖將管斜向橡皮塞之端藉一導管及高舉設備與一向下傾斜之利比氏冷卻器及成品接受器連接。於是由近橡皮塞之一端起, 將鈣鹽混合劑加熱。接受器內即聚有苯乙酮, 可因其麻醉甘味而辨識之, 無須再加精製。

結果: 由醋酸鈣同苯甲酸鈣之乾餾作用產生苯乙酮 (Hypnon), 依下之:



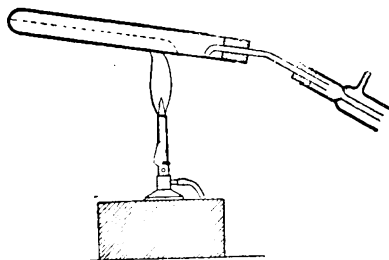
苯甲酸鈣 醋酸鈣



苯乙酮

(1) “Ca”即 $1/2 Ca$ 。

儀器：不易熔化之玻璃管(30 cm/24 mm)、一孔橡皮塞、鈍角彎度之導管及高舉設備、一孔塞、利比氏冷卻器附橡皮帶、伊氏燒瓶(接受器)、本生燈附橡皮帶。



第 35 圖 有機鈣鹽之乾餾器(苯乙酮之製備)

藥品：醋酸鈣、苯甲酸鈣。

1. 苯氯乙酮之製備

91. 試驗*(在毒氣棚下工作)：如第 33 圖之溴化器內，可不用毛細管滴漏斗而用一引氣入管代之，管伸至試管底，管之底端拉成尖口，上端以一橡皮帶附螺絲銅夾與一裝氯之量氣計(Fr. C. G. Müller 1000 cc)相連接。試管內裝 5 g. 之苯乙酮并與冷卻器連接，此處加一浮懸物之過濾(浸抽用之濾紙袋，Schleicher & Schüll)。將苯乙酮置玻璃水鍋中加熱至 100°C 并於直接日光下輸入 1000 cc 之氯。時間約為 30 分鐘(用螺絲銅夾以約束速度)。氯必活潑的被液所吸着，少時，即有鹽酸氣霧由倒置之漏斗發出入於水中(鑑定法?)，待氯全部引入即行冷卻。成品結晶甚緩，惟若加入一小晶塊之市上可以購得之苯氯乙酮或用玻棒摩擦器之內壁，則立即發生結晶。苯氯乙酮結晶體可用藥刀起出置黏土盤上或吸水紙上壓榨之。特別之精製非屬必要。

結果：氯與苯乙酮由取代作用產生苯氯乙酮及氯化氫。

方程式： $C_6H_5CO \cdot CH_3 + Cl_2 = C_6H_5COCH_2Cl + HCl \uparrow$

苯氯乙酮

儀器：如 33 圖之溴化器、毛細之引氣管以代滴漏斗、量氣計 (Fr. C. G. Müller/1000 cc) 全套附底皿、連接橡皮管、螺絲銅夾、氯發生器。

藥品：苯乙酮，為發生氯所需要之藥品，硝酸銀溶液，氫。

2. 性質

(a) 純粹之苯氯乙酮為一結晶體物質，其熔點為 59° ，並於 $245^\circ C$ 時揮發而生浮懸物質。其特異點為其甚小之揮發性及其特小之刺激性起始只 0,3 mg/cbm。苯氯乙酮冷時頗能抵抗水及鹼，熱時則否。在酒精及其他有機溶解劑中頗易溶解（洗滌瓶器此為重要）。

(b) 其生理上之作用可以此法表演之*：置一小品體之苯氯乙酮於銅藥匙中，復在匙及其木柄之間加熱（熱之傳導！）使其揮發：強烈之催淚刺激；解毒劑為新鮮空氣。

較高之濃度能使皮膚發癢，但過一二小時即行復原，有時且謂能生爽快感覺(1)。

3. 化學行爲

(1) 較 Müller: Die Chemische Waffe, Berlin, Verlag "Chemie," 1933, 114 頁。

(a) 對鹼之作用

92. 試驗*：取一二晶體之苯氯乙酮與 5 cc 5% 之苛性鉀同熱至將近沸點。冷卻後或過濾後，以硝酸使呈酸性，乃加入少許之硝酸銀溶液。沉澱？方程式？

儀器：試管、試管鉗、本生燈附橡皮帶、漏斗、濾紙。

藥品：苯氯乙酮、5% 之苛性鉀、硝酸、硝酸銀溶液。

(b) 對炭之作用

93. 試驗*：如 34 圖器具之揮發管內直接擲入數小晶體之苯氯乙酮，當將此小心加熱，時用橡皮打氣球將空氣徐徐吹過全器（用螺絲銅鉗以節制氣流）。

結果：苯氯乙酮之烟霧毫不受阻的穿過炭層，可目擊之（刺激眼目！）：浮懸物質。

儀器：如第 85 試驗。

藥品：苯氯乙酮。

(c) 對於浮懸物質之過濾器

94. 試驗*：取一 Schleicher & Schüll 廠製之浸抽紙殼藉一孔塞與上試驗之炭濾連接，重行試驗！

結果：苯氯乙酮將被濾紙所留住：浮懸物質：防護：高效能之過濾器。

儀器：如試驗 85，一孔塞，浸抽紙殼（Schleicher & Schüll）。

藥品：苯氯乙酮。

III. 表 眼之刺激物質一覽

名	廠製時之 原名	式	液體1升之 密度	熔 點 °C	沸 點 °C	揮 發 性	刺激性 之 起 始	不能忍 受界限	致死積 量	防護 設備
二氯化 碳	T-物質	CH_2Br $\text{C}_6\text{H}_5 < \text{CH}_3$	1,31	8,3g.	—	27,6	663	1,8	15	約6000 -7500
溴 甲 苯	Cyclite (Carmit)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$	1,44	7,7g.	—	201	2400	4,0	60	約6000
氫 溴 甲 苯 (戰後物質)		$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} < \text{CN}$ Br	—	8,7g.	29	225	700	0,3	30	約6000 -7500
溴 丙 酮	B-物質	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Br}$	1,60	6,1g.	—	136,5	75000	1,0	20/30	約6000
溴 丁 酮	Bn-物質	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}_2\text{Br}$	—	6,7g.	—	145	—	1,6	16	約6000
苯 氯 乙 酮 (戰後物質)		$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{Cl}$	—	6,9g.	59	245	105	0,3	4,5	約6000 -7500

(1) 吸着氫溴甲苯似以高效能之過濾器為更有效。

C. 肺毒或窒息軍用物質

(綠十字)

肺毒包括以下諸軍用物質：

氯

光氣(一氧二氯化碳)

過物質(氯化甲酸三氯甲酯)及

氯化苦劑(硝基三氯甲烷)

在生理上之作用諸物質大都相似，故所受各物質之傷害可以同法醫治之。

除其具有刺激眼及上下氣道之黏液膜(咳嗽刺激)之作用外，但如此軍用物質之濃度弱小時可無咳嗽刺激，肺毒對於肺部小胞發生最大之傷害，蓋使其能容血液透過，結果血液充滿肺部，因之呼吸部分愈小，(肺部水腫常經過數小時後始轉危急；潛伏期)終至窒息而斃(窒息於自身血水)；於他人，則或血液在肺部漂流，使餘血漸漸濃化，可致中風。氯與光氣及過物質之有如此行爲者，乃因此物質與機構液體發生變化而分出鹽酸。此酸則使所指之肺部小胞受侵蝕。綠十字致病之學說⁽¹⁾至今尚多辯論。故人相信，未經分解之毒質亦有一直接影響而致發生所舉之病狀。

(1) 關於綠十字致病之其他學說此處姑不論及。

凡中綠十字毒氣之毒者須由醫師診治。醫師之主要目標乃以適宜方法阻止血液流入肺部（刺脈絡放血 600 至 1000 cc 等）并用強心藥使血運照常。不可用嗎啡！

常人之急救處理應注意：

1. 使中毒者離開毒氣區域，或藉面具或浸過鹼液（碳酸鉀或相同者）之濕布防止吸入毒氣。

2. 病人要能完全靜休息！任何肌肉活動或動作等等皆有害於病人，即彼好似無恙且自覺能行走時亦不可活動。

3. 將病人包覆於暖被之中！受冷易使肺部水腫！

4. 供給氧氣，但不可用壓力。吸入水蒸汽（目的？）傳達熱飲料（茶酒）皆可容許，飲食宜全以液態進之，蓋固塊足以發生咳嗽刺激。

水或鹼皆足以毀壞氯、光氣及過物質（Perstoff）。氯化苦劑可用亞硫酸鈉溶液雨撒之以去傷害。為去毒重要方法！

防禦肺毒用過濾吸收罐 B 足矣。

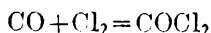
綠十字物質皆模範之攻擊軍用物質，歐戰時特充“突擊準備射擊”在戰場中用之。最遲數小時後地面即可踐踏。因此防空并無特別之去毒處理方法，最多用水或鹼液雨撒之。

關於氯氣及其性質，茲不論及，以其在教科書中已佔相當位置。在教學中作綠十字物質之製備，因其危險性必須省漏。但吾人可以研究其本原物質或其類似之化合物。

I. 一氧二氯化碳(光氣)

氣體密度 4,4;液體密度 1,43;沸點 $8,2^{\circ}$;易揮發為氣體;刺激性之起始約 5;不能忍受界限 20;致死積約 1000(1);可耐射擊;防護:吸收罐 B。

光氣⁽²⁾乃 1811 年大衛(Davy)氏所發現,當彼將乾氯與一氧化碳之混合劑置直接日光下時。此兩種氣體在數秒鐘內即行化合,且為每一容量之氯與一容量之一氧化碳⁽³⁾。即依亞佛加特羅氏學說光氣之生成係照此方程式。



在無機接觸劑之影響之下,此變化亦能發生,故光氣之工業製法乃將乾燥之氯及一氧化碳通過強效力之活性炭⁽⁴⁾。按最妥之溫度為 125°C 。

在常溫下光氣乃一無色氣體,在 $8,2^{\circ}\text{C}$ 以下則凝成易於流動之液體。氣體之光氣較空氣重三倍,不能燃燒,加熱後即分解為一氧化碳及氯。在常壓下其分解度為: 503° 時 67%, 553° 時

(1) 據 Muntsch "Leitfaden der Pathologie u. Therapie der Kampfgaserkrankungen" 第 23 頁(Lepzig Georg-Thieme-Verlag 1934),光氣對人類之致死積計為 800 至 1500。

(2) 光氣 = 藉光而產生者;此物質與磷毫無關係。

(3) 無試驗敘述。

(4) 無試驗敘述。

80%，603°時 91%，在 800°時則完全分解⁽¹⁾。水、水蒸汽及鹼或鉍溶液能立刻使光氣分解（應用為攻擊軍用物質之意義？）。

光氣在稀淡狀態時（每 cbm 含 1 mg 以下），具帶甜之腐臭。其臭可使人想像朽敗之樹葉或腐爛之蘋果。此氣對於味覺神經具一特別之作用：即極微蹤之氣已足使吸紙烟者感覺其紙烟味之嫌惡且似欲使發嘔。光氣之最低刺激性界限為約 5 mg/cbm。此濃度即具較弱之催淚作用并較輕之噴嚏刺激，一至濃度為 20 mg/cbm 時則不能忍受。光氣之致死積約為 1000⁽²⁾；換言之，設一人在每立方米突含 1000 mg 之光氣之空氣中呼吸一分鐘則此人必受致命傷。在此短時間內此人或只吸入 8 mg 之光氣。濃度較低時（至 5 mg/cbm 為止）似尚可以忍受并不感迫戴上面罩，但如長時間在內呼吸即足以中毒致死。因其不具明顯之警告刺激，故此軍用物質實有暗害之性質：其因光氣中毒者通常不覺其病；反之且覺安好能工作。數小時後忽然發覺肺部水腫，若不立由醫生處理必致於死。較高之光氣濃度招致直接之酸質侵蝕肺部空穴，而阻止氣體交換，并發生一種如反射之強烈氣管肌肉痙攣作用。其結果即一急率之窒息死。

解毒方法：對於微量之光氣可吸入氨氣，蓋此能與合成氯化鉍 NH_4Cl 及脲 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ，二者皆無害之物也。至診治肺部水

(1) Bodenstern u. Durant, Zeitschr. Physikal. Chemie, 61, 437 (1908).

(2) 比較：96 頁註 1。

腫之方法見C節之緒言。

自戰場之兵以及市鎮居民每遇光氣之爲化學戰械必大畏懼。此應加顧慮及以其可由榴彈之擊射或飛機炸彈之下擲而來。歐戰時曾參同其他軍用物質以應用。

按其化學性質，光氣可視爲一酸氯化物，卽碳酸之二氯化物也：

$$\text{CO} \begin{cases} \text{OH} \\ \text{OH} \end{cases} \quad \text{CO} \begin{cases} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{cases}$$

碳酸 光氣 = 一氧二氯化碳

關其化學行爲吾人可最簡便的由有機酸氯化物之具 $\text{X} \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$ (1)式者得其指示，此處擇氯化乙醯以代表之，特因其沸點較低，對水感應甚強，并因其加水分解成品易於認識也。

氯化乙醯爲光氣之類似物

1. 氯化乙醯之製備

95. 試驗：如 36 圖，與向下傾斜之利比氏冷卻管連接之 250 cc 容量之蒸餾瓶(2)內，置 50 cc 之醋酸(3)，并當瓶在冷水中冷卻時由滴漏斗徐徐加入共 25 cc. 之三氯化磷。此時卽有氯化氫活潑的發出。待全部三氯化磷皆已加入，即在水鍋中加熱至 40-50°C，至 HCl 停止發出，并成品分爲二層而後止，其上層卽爲氯化乙醯。移開滴漏斗，以溫度計代之，於是在沸水鍋中

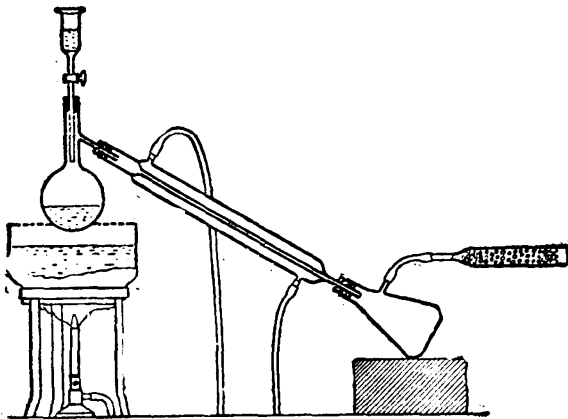
(1) $\text{X} = \text{C}_2\text{H}_5$ 或煙基。

(2) 一切應用器具應係完全乾燥者。

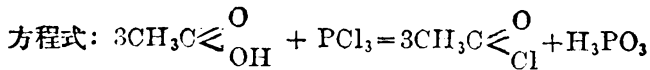
(3) Schering-Kahlbaum-Katalog No. 01577.

蒸餾，使蒸餾品聚於具氯化鈣管並與冷卻器緊接之接受瓶內。其在 50° 至 60° C 之間蒸餾部分，另別聚置（成品之沸點為 51° C）。或者再將成品應用同樣裝置，惟取絕對乾燥之 100 cc 蒸餾瓶加以精製。成品之一部分立即封閉於數有柄玻璃球中（數球須準確計重），其餘部分則置標本瓶中藏之。

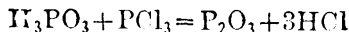
結果：三氯化磷在醋酸之羧基中取其羥基而以氯代之，成氯化乙醚。



第 56 圖 氯化乙醚之製備用器。



氯化乙醚



儀器：本生燈附橡皮帶、鐵三腳架、水鍋具座環、250 cc 蒸

錫瓶、溫度計、3 一孔塞、滴漏斗、小漏斗、利比氏冷卻管附橡皮帶、200 cc 吸瓶、10 cm 連接橡皮管、氯化鈣管、有柄玻璃球、標本瓶、吹氣燈。

藥品：醋酸、三氯化磷。

2. 氯化乙醚之反應

(a) 對水之行爲

96. 試驗：取一容量 100 cc 之直立玻璃筒，內盛 50 cc 之冰冷水，在筒之底，用一適當玻璃管，將一如試驗 95. 所製裝氯化乙醚之有柄玻璃球壓破，球柄因一滴水之黏力緊附於玻璃管。在短時間內，密度較大之氯化物與水尚未化合，吾人即加以觀察。如將直立筒動搖以分散氯化物之滴體，則即發生反應⁽¹⁾而生熱。用石蕊試紙以檢驗溶液！取溶液之一部分加硝酸使成酸性，並加入一滴之硝酸銀溶液。AgCl 沉澱而出。其餘之溶液用碳酸鈣以中和之，過濾後，取其濾液，加入一滴三氯化鐵溶液並加熱。所發生之紅褐色之氫氧化鐵沉澱即示醋酸之存在。

結果：氯化乙醚被水分解而成鹽酸與醋酸。

儀器：100 cc 直立玻璃筒、400 cc 燒杯、玻璃管 20 cm/8 mm, 2 試管、漏斗、濾紙、本生燈附橡皮帶、冰。

藥品：氯化乙醚裝有柄玻璃球中，石蕊試紙，硝酸，硝酸銀溶液，石灰，氯化鐵溶液。

(1) 如水不甚冷則應立即發生。

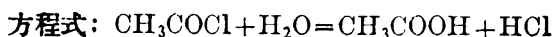
97. 試驗：欲了解氯化乙醯與水之定量變化，可重演試驗 96，惟用裝一定量氯化乙醯之玻球。同時為方便起見，用一較大之直立玻璃筒（200 至 300 cc），並使在準確計量 100 cc 蒸餾水內發生反應。其所成之溶液分為二部分，每分各滴定之：

(a) 用 $N/10$ 苛性鈉，酚酞為指示劑，以檢定全體之酸。

(b) 用 $N/10$ 硝酸銀溶液在硝酸液中以檢定鹽酸。（用 $N/10$ 硫氰基化鉍溶液，用硫酸鐵為指示劑，以回復滴定過剩之硝酸銀溶液！）

由 a 與 b 之結果之差可以算出醋酸量。

結果：氯化乙醯與水發生反應依次。



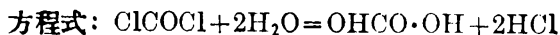
氯化乙醯

醋酸

儀器：如試驗 96；另加二滴定管，每容量 50 cc。附鐵架，量管 50 cc. 及 100 cc 各一；燒杯。

藥品： $N/10$ 苛性鈉， $N/10$ 硝酸銀溶液， $N/10$ 硫氰基化鉍溶液，硫酸鐵溶液，硝酸，酚酞指示劑。

注意：與氯化乙醯相似，光氣與水發生變化依次。



光氣

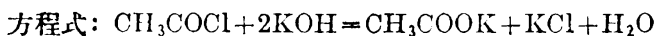
碳酸

(b) 對驗之行爲

98. 試驗：重演試驗 96，用稀苛性鈉或苛性鉀或用稀氨水！

檢驗所得之溶液以鑑定鹽酸及醋酸！

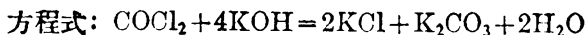
結果：氯化乙醯對鹼或氨水立刻發生強烈之反應而分解成鹽酸及醋酸，此二酸與鈉、鉀或銨離子化合成鹽。



儀器：如試驗 96。

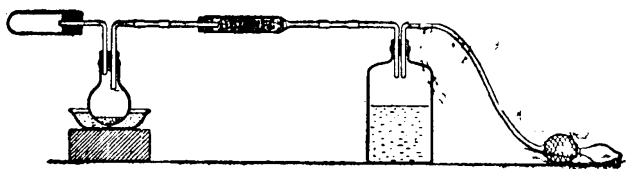
藥品：如試驗 96，另加：苛性鈉或苛性鉀，稀氨水。

注意：光氣與鹼溶液立即發生反應，分解而成鹽酸及碳酸並成鹽，如下之



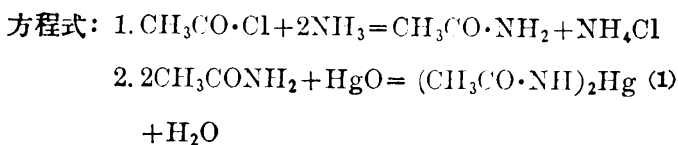
99. 試驗：如 37 圖所示依序裝置：一 100 cc 容量之闊頸瓶具引入及導出管，瓶則立於一盛冷水之磁皿中，一乾燥管裝燒過石灰，一具引入及導出管之直立瓶，瓶內盛 25% 之氨並與一橡皮打氣球連接，附螺絲銅夾。闊口瓶之導出管藉一孔塞與一浸抽紙袋 (Schleicher & Schüll) 連接。闊頸瓶內裝入 1 至 2 cc 之氯化乙醯並使空氣徐徐吹過全器，藉此氨氣傳佈及闊頸瓶內。在此氨即與氯化乙醯化合成一白色物品即氯化銨及乙醯銨之混合物。俟一切氯化乙醯皆已結合，則將氨瓶脫離，而使空氣吹過全器，至浸抽紙袋處無氨臭而後已。後將圓瓶脫下，將成品，在此不純淨狀態時具一種特殊似鼠屎之臭，用適當藥刀刮出，在乾燥之磨擦皿內磨成粉末，並取一部分置試管中(直徑約 22 mm)，凡醚在熱水內加熱溶解之(離開火!)。尚熱溶液，其沉淀者為

不溶解於醚之氯化銨及未溶解之乙酰胺，即速過濾，濾液聚一試管中。冷卻，並短時間靜置後，液內即析出純淨之乙酰胺。上面之醚可以傾棄之，乙酰胺則用些微蒸餾水溶解之，而加入一刀尖量之黃色氧化汞。後者因成鹽而溶解，若加搖動並稍溫熱則溶解尤速。



第 37 圖 氯化乙醚與氨之化合用器

結果：氯化乙醚與氨化合而成乙酰胺。其副產品為氯化銨。乙酰胺可以溶解氧化汞而成鹽。



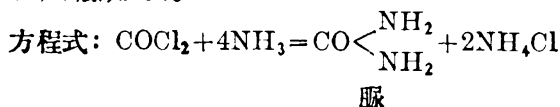
儀器：浸抽紙袋 (Schleicher & Schüll 出品) 附一孔塞、100 cc 闊頸瓶附具二孔塞、氣體引入及導出管、磁皿、木棒、乾燥管、氨瓶附二孔塞、引入及導出管、橡皮吹氣球、螺絲銅夾、一雙 10 cm 連接橡皮管、2 試管直徑 22 mm、漏斗、濾紙、水鍋及鐵

(1) 此鹽可充浸漬穀種之用——所產生之化合物之鑑別法最簡單者為用市販之乙酰胺 (Schering-Kahlbaum Katalog Nr. 09)，製成汞鹽。

三腳架、本生燈附橡皮帶。

藥品：氯化乙醚、25% 氨、燒過石灰（大如豆）、醚、氧化汞。

注意：光氣與氨具似試驗 99 之反應，而成氯化銨及碳酸之二胺，即脲，依次。



(c) 對 A-炭之行爲

100. 試驗：如 34 圖所示之器內使準確秤重含氯化乙醚之有柄玻璃球內之氯化乙醚經稍稍加熱而揮發，並將此氣藉經氯化鈣乾燥管使乾之空氣流，徐徐壓吹過吸着管，管內裝約 10 cm 長之灼過 A 炭一層，亦準確稱過者；俟一切之氯化乙醚皆已吹過，則再將吸着管稱之。

結果：氯化乙醚被 A 炭所吸着。

儀器：如 34 圖並附一氯化鈣管。

藥品：A 炭，氯化乙醚貯有柄玻璃球內。

注意：光氣亦大部被 A 炭所吸着(1)。

101. 試驗：重演試驗 100，定性的，應用未曾灼過或含水之 A 炭。在吸着管之出口處，置一浸透強氨之布一方！自吸着管所發出之氣之臭？

(1) 見 54 頁，註 9。

結果：氯化乙醯經濕 A 炭被分解成爲醋酸與鹽酸。

儀器：如試驗 100 另加布一塊。

藥品：如試驗 100 另加強氨。

注意：濕 A 炭使光氣分解而成二氧化碳及鹽酸（防毒面具之過濾吸收罐內之鹼口層之意義？）(1)。

(d) 對於六次甲四胺(優洛脫賓, Urotropin) 之行爲

(A) 優洛脫賓之製備及其普通化學行爲

102. 試驗：磁皿中盛 25 cc 之 40% 甲醛溶液，加入過量之濃氨並在水鍋上蒸發至乾。餘下之產品可用 20 cc 之熱水乙醇 (50:50) 溶解之，冷卻後結晶而出者即六次甲四胺也。

按原素分析可得下式 $C_6H_{12}N_4$ ，據此，此化合物之產生當依次：



儀器：鐵三腳架、本生燈附橡皮帶、磁皿 100 cc、大試管、量筒。

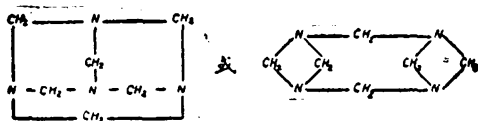
藥品：40% 甲醛溶液、濃氨、96% 乙醇。

六次甲四胺，依法保護之商名爲 Urotropin (2)，乃一著名之重要藥物，（專治尿道黴菌病症，爲脈酸之溶解物）且一反應非常活潑之化合物，其構成如何，至今科學界尙未能十分確定，

(1) 見試驗 109（鹽酸被優洛脫賓 Urotropin 所縛住！）

(2) 優洛脫賓及六次甲四胺皆可向藥房購得，後者在同一純度，價值較低。

惟其結構式(第三胺)或適合於以下二式:



六次甲四胺極易溶解於水,微溶於酒精,不溶於醚。如使與稀酸同燒則又分解而成甲醛及氨。能以製成多種之鹽,譬如與單酸或複酸,與金屬鹽等等,並能與鹵素、酚類等成加成物。

103. 試驗: 在一 100 cc 之燒杯中煮五分鐘之久, 1 g 之優洛脫賓及約 40 cc 10% 之鹽酸。冷卻後加苛性鈉或苛性鉀使成鹼性: 氨臭! 此溶液之一部分置試管中, 加入 1 cc 之硝酸銀鉍溶液並在本生燈上燒熱, 黑銀之析出或銀鏡之形成皆指甲醛之存在。

結果: 優洛脫賓與稀酸同熱, 即分解而成氨與甲醛。



儀器: 本生燈附橡皮帶、鐵三腳架附石棉鐵絲網、100 cc 之燒杯、試管。

藥品: 六次甲四胺、10% 鹽酸、苛性鈉、硝酸銀鉍溶液。

104. 試驗: 欲以定量法實行試驗 103, 取一定量之純優洛脫賓與 100 cc 10% 之鹽酸在一 300 cc 容量之伊氏燒瓶內, 在回流冷卻管之下, 煮約半小時, 俟冷, 以苛性鈉或苛性鉀, 酚酞為指示劑, 使成鹼性, 並將所發生之氨立刻蒸餾, 利用石子以止湧,

經傾斜之利比氏冷卻管，過入於一適量 cc 之 $N/10$ 硫酸中，此酸液則預盛於一 250 cc 之伊氏燒瓶內，管與冷卻管連接，管尾之附管須伸入液內。過剩之硫酸可用甲基橙為指示劑（製備比較溶液！）回復滴定之，所得之用量可折算至氮量。每 1 cc. $N/10$ 硫酸等於 0,0017 g. 氮 (NH_3)。所用優洛脫賓之量與所得之氮量之差，根據方程式 102，即純碳之量。折算此二量 (NH_3 及 C!) 以 1 mol = 140 g. 之優洛脫賓。（檢視分子式！）

結果：確證方程式 103。

儀器：本生燈附橡皮帶、鐵三腳架附銅絲網、300 cc 伊氏燒瓶附一孔塞、圓球回流冷卻器附橡皮帶、伊氏瓶之一孔塞、稍彎之導管或氮蒸餾之附管、利比氏冷卻管附橡皮帶並附一孔橡皮塞、附尾管及引氣入管、一孔塞、250 cc 伊氏燒瓶、石子以止湧、2 滴定管及架、分析天平附砝碼。

藥品：六次甲四胺，10% 鹽酸，40% 苛性鉀， $N/10$ 硫酸， $N/10$ 苛性鉀，酚酞指示劑，甲基橙指示劑。

105. 試驗：取一撮之優洛脫賓使在試管中之 10 cc 蒸餾水內溶解。加入一二滴之溴水溶液，即有美觀之褐色沉澱生成。此反應可用以鑑定優洛脫賓也。

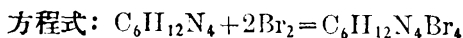
結果：優洛脫賓與溴成加成物。

儀器：試管。

藥品：六次甲四胺、溴水。

106. 試驗：欲以定量法舉行試驗105,可用已知優洛脫賓含量之溶液,與已知溴含量之溴水滴定之。以指示反應之終結,可時時取出一滴溶液,滴溴化鉀澱粉紙上(點滴色驗 Tüpfelprobe)。

結果：1 摩爾之優洛脫賓加入 2 或 4 原子之溴。



儀器：200 cc 燒杯, 滴定管及架, 分析天平, 玻棒。

藥品：優洛脫賓, 知溴含量之溴溶液, 溴化鉀澱粉紙。

107. 試驗：置一刀尖量之優洛脫賓於試管中, 加入同量之羥苯甲酸俗名水楊酸及約 5 cc 之濃硫酸。此混合劑直接在本生燈上加熱。

結果：優洛脫賓與水楊酸及硫酸加熱發出一特殊之大紅色(另一鑑定反應)。

儀器：試管, 本生燈附橡皮帶。

藥品：優洛脫賓, 羥苯甲酸, 濃硫酸。

(B)優洛脫賓浮石礫之製備

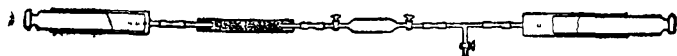
108. 試驗：取 10 g 大如豆之浮石, 如試驗 63 方法, 應用真空使浸於 20% 之優洛脫賓水溶液內, 并任其在空氣中自乾：優洛脫賓浮石礫。

儀器：如試驗 63。

藥品：優洛脫賓, 浮石(大如豆)。

(C)氯化氫及氯化乙醚與優洛脫賓之反應

109. 試驗：照 38 圖儀器，依序連接：一量氣瓶 50 cc 容量，一反應管 20 cm/18 mm，一雙開關管約 10 cc (已知) 容量，一下形玻璃活塞，及另一量氣瓶 50 cc 容量⁽¹⁾，量氣瓶皆以液體石蠟或同樣之物以使油滑。反應管內沿管長裝入 12 cm 長之優洛脫賓浮石一層，兩端塞以玻璃絨，雙開關管內則以乾燥之氣貯入⁽²⁾。右端之量氣瓶內準貯 50 cc. 之空氣將其接上全器，轉



第 38 圖 優洛脫賓縛住氯化氫之器具。

開雙開關管之兩活塞，於是藉空氣將氯化氫吹過優洛脫賓浮石。需要時，將氣在兩量氣瓶之間，往返吹動，至容量不變而後止。因此可以發見氣體之若干 cc. 遺失，當氯化氫之空間由空氣填滿時。

結果：優洛脫賓縛住氯化氫⁽³⁾。

儀器：2 量氣瓶 50 cc 容量、反應管 20 cm/18 mm 附 2 一孔橡皮塞、2 玻管 10 cm/8 mm、玻璃絨、雙開關管 (容量約 10 cc)、T 形開關管或 T 形量氣計、4 節 6 cm 長之橡皮帶、氣

(1) 爲增加量計之準確起見，可於右邊之量氣瓶及雙開關管之間接入另一 T 形水銀量氣計。

(2) 由食鹽與濃硫酸所製。

(3) 產生六次甲基四胺氯化氫，惟在此因不知浮石之優洛脫賓含量，故不能證明。

化氫之發生器。

藥品：優洛脫賓浮石、食鹽、強硫酸。

110. 試驗：一橡皮吹氣球，氯化鈣管，特製揮發管(34 圖)及一反應管(5) cm/18 mm) 皆照序連接。右揮發管內裝入一貯氯化乙醚之有柄玻璃球，右反應管內，則沿管長裝入 12 cm 長(夾玻璃絨間)之優洛脫賓浮石一層。反應管之出口處懸一浸透氫之布。於是將有柄玻璃球衝破，同時稍稍加熱，並將氯化乙醚藉空氣吹過全器。懸在管口之氫布處，不發生烟霧。如將優洛脫賓浮石之一部與水搖動，傾水試管中，加硝酸銀溶液，則氯化銀沉澱而出。

結果：優洛脫賓縛住(1) 氯化乙醚。

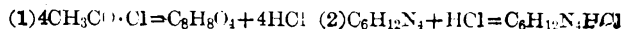
儀器：橡皮吹氣球、氯化鈣管附一孔塞、10 cm 玻管/8 mm、特製揮發管依 34 圖、反應管 20 cm/18 mm 附 2 一孔塞、10 cm 玻璃管/8 mm、玻璃絨、20 cm 連接橡皮管、布。

藥品：氯化乙醚、優洛脫賓浮石、氫。

注意：光氣亦如氯化乙醚之方法被優洛脫賓所解毒。

用途：防毒面具之過濾吸收罐之防禦光氣作用，乃一面基於其有效之活性炭，另一面則基於其碳酸鉀優洛脫賓浮石礫口層，後者之功用為使未被活性炭所吸着之光氣因化學變化變為

(1) 此反應之研究尚無確定之結果。因第三酸由氯化乙醚分解析出氯化氫而成脫水醋酸 (Dehydracetsäure)，故假設以上之變化之進行乃依次方程式：



無害。優洛脫賓及碳酸鉀口層即吸取光氣之分解物(HCl, CO₂)。

液體物及食品不被光氣所毒害，蓋其所食之潮濕是以分解光氣而成 CO₂ 及 HCl 也。

II. 過氯甲酸甲酯 ClCOOCCl₃

過物質 (法 Surpalite, 英 Diphosgen 雙光氣)

液體密度 1,65; 氣體密度 8,8; 沸點 126°; 揮發性 43000; 刺激性起始約 5; 不能忍受界限 50; 致死積約 1000; 可以化氣; 防護: 吸收罐 B。

過物質，一無色有刺激臭之液體，乃光氣之聚合體。其分子式適倍於光氣之分子式：C₂O₂Cl₄。因此常稱爲雙光氣。此名稱至爲適當，蓋當其與接觸劑同加熱時，分解而成光氣，而此分解作用，初步可在肺部進行。因此無論其在生理上及化學上之行爲皆與光氣相似。如光氣，水及鹼液皆足以毀滅之，而成二氧化碳及氯化氫。故其在空野地場之保留時間有限：恆依天氣，特別潮濕及溫度關係，其功用不能過半小時至一小時者。與過物質接觸過之食品，若再煮過，則爲無害。其較光氣之優點即其爲沸點 126°C 之液體，以之充填榴彈及炸彈較爲輕便也。

過物質乃由盡量氯化甲酸甲酯而成。此製法在教室中可免舉行。若作甲酸甲酯，其根本物質之合成試驗，則已足矣。

甲酸甲酯之製備

111. 試驗*：由一 100 cc 之伊氏瓶內蒸餾一 20 g 濃甲酸，

16 g. 甲醇及 1 cc 強硫酸(目的?)之混合物,瓶與一利比氏長冷卻管連接。(用微火或水鍋!加入止湧石子!)在一 50 cc 伊氏瓶接受器內,聚集實際純淨之甲酸甲酯,後者可盛具玻蓋之標本瓶內存之。

結果: 甲酸與甲醇藉強硫酸之影響酯化而成甲酸甲酯。

方程式: $\text{H}\cdot\text{COOH} + \text{OH}\cdot\text{CH}_3 = \text{H}\cdot\text{COO}\cdot\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

甲酸甲酯

儀器: 鐵三腳架及銅絲網或水鍋、本生燈附橡皮帶、100 cc 之伊氏瓶、一孔塞、彎角之導出管、一孔塞、利比氏冷卻管附橡皮帶、50 cc 伊氏瓶、標本瓶。

藥品: 強硫酸、強甲酸、甲醇氯化鈣。

甲酸甲酯乃一水清、不溶於水之可燃性液體,在 $30,4^{\circ}\text{C}$ 起沸,因即揮發。經氯化作用可得四種之氯化甲酸甲酯(?),其中以過物質為最要(見前)。

III. 硝基三氯甲烷: CCl_3NO_2

氯化苦劑;歐戰時之隱名: Klop, Aquinit

最初 1916 年由俄人所用

液體密度 1,69; 氣體密度 7,3; 熔點 -69° ; 沸點 113° ; 揮發性 175000; 刺激性之起始 5; 不能忍受界限 60; 致死積 2 至 3000; 可以化氣; 防護: 吸收罐 B.

硝基三氯甲烷=氯化苦劑乃由苦味酸 $\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}(\text{NO}_2)_3$

(三硝基酚)用漂白粉之氯化而成，且用蒸汽蒸餾法取得者，蓋如將其加熱至其沸點以上，即有爆炸之趨向。此種行為使其在教室中製備不妥，故此處只討論其本原物質，無危險之硝基甲烷。

氯化苦劑，為肺毒之效力較光氣及雙光氣稍差，但具一優點，即對水完全不受影響是也。恰與光氣相反，氯化苦劑即在稀薄之濃度 5 mg/cbm 已對眼膜發強烈之刺激，使眼蓋如反照然必須合閉。其因此軍用物質所發生之肺部水腫必有劇烈之嘔吐隨之。

因其揮發性甚強，故氯化苦劑在空曠地場揮發極速。其氣可以亞硫酸鈉溶液雨撒之以使無害；消毒處理。吸收罐 B 足以防禦氯化苦劑。

硝基甲烷（與氯化苦劑相稱之脂肪族硝基物）

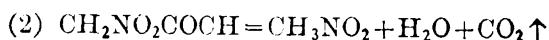
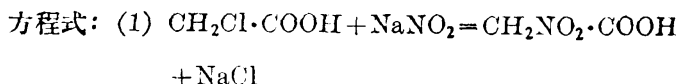
1. 製備

112. 試驗：50 g. 之氯代乙酸（製法，用如 33 圖(1)之器具裝置，將 40 g. 醋酸於 100°C 氯化之，用下混合物為接觸劑：0,5 g 碘，1 g. 五氯化磷，及 1 g. 紅磷）在一 500 cc 容量之蒸餾瓶內，溶解於 85 cc 之水中，漸漸加入無水蘇打（約須 30 g. Na_2CO_3 ）以中和之，用酚酞為指示劑。此溶液中加入 36 g. 亞硝酸鈉使其溶解，惟不可加熱(!)。擲一二止湧石子於瓶中，藉一孔塞，插入一溫度計，并使連接利比氏冷卻管。在水鍋中加熱至 80° 時，瓶內發生反應，發出碳酸氣(鑑定法?)，如是即將水鍋移開，

(1) 用引氣入管以代毛細漏斗，如苯氣乙酮之製備。

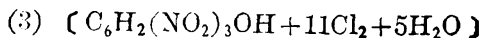
因反應將自行繼續：硝基甲烷及水將蒸餾而過，流入 100 cc 之伊氏瓶接受器內。如反應稍滯，則繼續加熱至 100°C，最終餾過約 10 cc。成品可在分液漏斗內與水分離，用氯化鈣使乾，然後存標本瓶中。產量約 10 g。

結果：硝基乙酸（由氯代乙酸與亞硝酸鈉所製）加熱時，即分解而成碳酸及硝基甲烷。（此反應與盡量氯化之苦味酸之分解作用相同！）

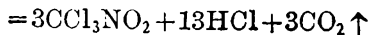


硝基甲烷

如硝基代乙酸之依方程式(2)而分解，盡量氯化之苦味酸之分解亦依方程式(3)而進行；二反應之不同點，即後者同時發生苯核之分解。



盡量氯化之苦味酸



氯化苦劑

儀器：水鍋、本生燈附橡皮帶、500 cc 蒸餾瓶、一孔塞、溫度計 150°C、一孔塞、利比氏冷卻管附橡皮帶、50 cc 之伊氏燒瓶、分液漏斗、試管、標本瓶。

藥品：氯代乙酸、無水蘇打、亞硝酸鈉、氯化鈣。

硝基甲烷乃一無毒，水清之液體，臭不惡。其沸點為 101°C ，比重為 1,26，不溶於水。

2. 硝基甲烷之試驗

(a) 對於鹼之行爲

113. 試驗：在一試管中將 $\frac{1}{2}$ cc. 硝基甲烷與 5 cc 20% 之苛性鉀一同劇烈搖動，或稍溫熱。如全部硝基甲烷皆已溶解待冷，即加入 25% 之鹽酸使成酸性：硝基甲烷不再析出！

結果：硝基甲烷被鹼所毀（與氯化苦劑相反！）。

儀器：試管。

藥品：硝基甲烷，20% 之苛性鉀，25% 之鹽酸。

114. 試驗：重演試驗 113，用亞硫酸鈉以代苛性鉀。

結果：如試驗 113（與氯化苦劑相同！）

儀器：試管。

藥品：硝基甲烷，亞硫酸鈉，鹽酸。

(b) 對於 A 炭之行爲

115. 試驗：一少量之硝基甲烷，熔裝於一有柄玻球內，可準確稱重，同樣稱一裝新灼過之 A 炭之炭罐。照試驗 85 方法，將硝基甲烷在揮發管內（34 圖）化氣，並以空氣流將其吹過炭罐，後將罐再稱計量。

結果：硝基甲烷被 A 炭所吸着（與氯化苦劑相同！）

儀器：有柄玻璃球、吹氣燈附橡皮帶、天平附砝碼、橡皮吹氣球、揮發管如 34 圖、炭罐。

藥品：硝基甲烷，A 炭，鮮灼過者。

表 IV.
肺 毒 一 覽 (綠十字)

名	歐戰時之隱名	分子式	密度 (液體)	1 升之氣體之重量	熔點	沸點 °C	揮發性	刺激性之起點	不能忍受之界限	致死積	防護
氯 (1)	Fr. Bertholite	Cl_2	1,40	3,2g	—	-38,5	氣	10	120	約 7,500	吸收罐上
一氯二氟 化碳 光氣	Fr. Carbonigite	COCl_2	1,43	4,4g	—	8,2	,,	約 5	20	約 1000	
過氯甲酸 甲酯, 雙 光氣	Perstoff, K-mund Stoff, Surpalite	$\text{Cl}_2\text{COO},$ OCCl_2	1,65	8,8g	—	126,0	43000 ,,	,,	50	,,	
三氯硝基 甲烷 氯化苦劑	Klop, Aquinic	CCl_3NO_2	1,69	7,3g	-69°C	113,0	175000 ,,	,,	60	2-3000	

(1) 歐戰時只應用於吹放攻擊法。

D. 皮膚毒

(黃十字)

羅斯特 (Lost) 及路易毒劑 (Lewisit)

歐戰時，眼之刺激及綠十字軍用物質之加入，自然促成其防護方法之臻於至善，尤以防毒面具之過濾吸收罐為著。當時結果，為一熱切之尋求新軍用物質，以期更足以毀滅敵人。因此化學兵器發展至一面引用侵蝕性之軍用物質，皮膚毒是也，一面引用鼻及氣管之刺激物質，蓋此以浮懸狀態，具有穿過防毒面具之過濾吸收罐之能力也。

皮膚毒中，二氯二乙硫，羅斯特，最為重要。以下將詳加討論。敵方至歐戰最後之半年中始行用之。至欲引用據云係美國人所發現之路易毒劑 (Lewisit)，二氯化氯乙烯砷 $\text{CHCl}=\text{CH}\cdot\text{AsCl}_2$ (1)，聞其功效實有過份傳言之處(“死亡之露”)，敵人已無機會矣。路易毒劑曾為德人(維蘭特，Wieland)教授所製造，且其合為軍用物質亦被其詳加研究。路易毒劑對於皮膚具有危害之作用則屬無疑。但其與羅斯特相較具有顯著之缺陷，故不能與後者競爭；路易毒劑極易洩漏其自身之存在，因其具有似風呂草之強臭，且其對於皮膚立刻發生刺激作用。對水至易受感；蘇打溶液約可立時分解之。皮膚因其所受之傷害較易醫治。歐戰後

(1) 見二氯化乙砷=狄克！

美國人似將其應用路易毒劑為軍用物質之意念完全打消：餘剩之路易毒劑盡棄之於海。雖然，未來之戰爭殆仍將引用此軍用物質歟！

路易毒劑之製法⁽¹⁾乃當氯化鉛存在時，引乙炔入三氯化砷中而成。

結果為一含下列諸物之混合物：

二氯化氯乙烯砷—— $\text{CHCl}=\text{CH}\cdot\text{AsCl}_2$ (路易毒劑)，

氯化二氯乙烯砷—— $(\text{CHCl}=\text{CH})_2\text{AsCl}$ ，及

三氯乙烯砷—— $(\text{CHCl}=\text{CH})_3\text{As}$

其中路易毒劑可依特別之處理方法，在真空中蒸餾而得，而其他二種氯乙烯砷，重行加三氯化砷，加壓變化，而成路易毒劑。

路易毒劑之恆數：液體密度 1,9；一升重量 9,2 g；沸點 190°C ；揮發性 15600；致死積約 2000；可以化氣；防護：吸收罐 B。食物之與路易毒劑接觸者皆受毒害（砷！）。

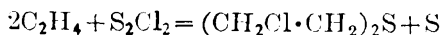
二氯二乙硫

歐戰之隱名：羅斯特 (Lost) 芥子氣，“伊迫禮特” (Yperite) 芥子氣 (Mustard gas)。

液體密度 1,26；氣體物質每升重量=7,1 g；熔點 13°C ；沸點 217°C ；揮發性 600；刺激起始無；不能忍受界限無；致死積 1500；可以化氣；防護：呼吸吸收罐 B。

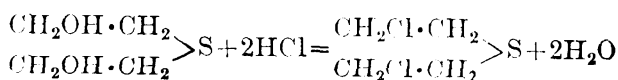
(1) 無試驗敘述。

二氯二乙硫爲 1860 年德國化學家尼滿 (Nieman) 氏所製得，當彼將乙烯引入一氯化硫時⁽¹⁾：



二氯二乙硫 = 羅斯特

六年後，買耶 (Victor Meyer) 氏亦從事研究此物。此被其所遇見，當彼用強鹽酸處理二羥二乙硫時⁽¹⁾：



二羥二乙硫

羅斯特

當時此二化學家已將此化合物之危險性質描寫敘述，買耶氏且因其工作時，受此物之毒害，而停止進行研究！歐戰時德國化學家 Lommel 及 Steinkopf 二氏提起引用二氯二乙硫爲軍用物質。

羅斯特原係皮膚毒，但同時亦爲眼及呼吸機關之劇毒，威嚇人類時，無立刻之警告刺激。吾人所希望軍用物質應具之一切效能，羅斯特皆畢具之矣。即其餘之性質，尤使其特別適用爲軍用物質：羅斯特被水之分解甚緩（水解有賴於溫度）。因其能溶於水，雖其溶解度極微，水亦被染毒。既因其徐緩之水分解性能，復因其較低之揮發性（約 600），其存留性實至顯著。恆依天氣關係，有時幾經數日或數星期不至滅散（理想之防守軍用物

(1) 無試驗敘述，嚴禁在教室中舉行此合成法！

質)。蓋無任何警告刺激，若非舉行化學鑑定，實無從注意空氣中之有羅斯特存在，雖噴射器或水潭顯示及之。其獨一可能之識別暗號爲其特殊如芥子或蒜頭之臭，但此亦不可靠，因人之味嗅機能對於羅斯特漸漸變鈍，另外且能以他物質雜之以掩蔽其臭。細滴沾染皮膚上既不發生冷意，復不生其他感覺，故難以察覺。尋常衣著羅斯特能速透入，即皮革製者亦然。因此超越之性質，人常謂羅斯特爲“軍用物質之王”。即至今日，其感應效力及其適用尚無他物可以勝過。

分別言之，其效能如下：

(a) 羅斯特對於呼吸機關之感應，在於其侵蝕上部氣道（喉、氣管及肺之上部），但不即刻生效，乃經數小時後（潛伏時間）起始感應，且經過數星期，常常發展而生嚴重病狀者（發炎，膿瘡，及造成所謂之假膜等等）。如此情形，中毒者入於一種無望之無感覺形態。此傷害常形成死之結果。防衛：高效能之過濾器。解毒方法：吸入水汽，加或不加薄荷或桉樹油；用高錳酸鉀或鹼溶液以漱口與喉。訪醫師！

注意：受羅斯特毒氣侵染之衣物，決不可存於住屋之內。蓋如羅斯特揮發必形成呼吸機關之危險。

(b) 羅斯特對於服之感應：羅斯特毀壞角狀服衣；其以蒸氣或液滴狀態（如當子彈爆裂時所發生之羅斯特氣霧）接觸眼部，則有盲目之危險。解毒方法：前置葱蒜以刺激眼淚之分泌！以

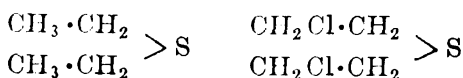
3% 之硼砂水沖洗；用玻棒將鹼性服膏擦上！決不可用漂白粉！切勿擦眼！即訪醫師！

(c) 羅斯特對於皮膚之感應：同樣如呼吸機關及眼所受羅斯特之侵蝕，其對於皮膚亦視其中毒程度（軍用物質之量！），先過一潛伏期，約 2-6 小時，始現出毒害：受其接觸之皮膚處變紅，且開始發癢。隨後（二三日）結成“羅斯特水皰”，與火灼小泡相似，皰中聚黃色之液體。水皰終必破裂，傷口成爲各種毒菌之培養地場，極易發膿，致使醫治更難。如此傷害，恆依中毒程度，需數星期至數月之診治，惟甚少發展至致死程度。羅斯特傷害柔弱之皮膚（腋下，膝節，生殖器等）尤爲嚴重。——解毒方法：皮膚受羅斯特所觸處十分鐘內可用棉花乾淨之（不可擦！），鋪上漂白粉漿一層，靜候作用十分鐘；然後洗去之，皮膚上油！若眼前無漂白粉，可用小布塊浸苯、酒精或同樣之物，返覆磨擦患處，布須常換，最後用油塗摸之（布塊因此受毒須焚毀之或埋之！）。若中毒未即時發覺，立向醫師求教！若衣服或靴鞋與液體之羅斯特接觸（勿存屋內！即刻消毒！），總以徹底的用皂洗滌染處，並長時間浸皂水內，加些蘇打爲宜。防護：羅斯特，如前所述，能於短時間內穿透尋常之織料，布料，而不減少其效力；即皮革與橡皮皆不能遏制之：柏林 Degla-A. G.，及律白克 (Lübeck) 之推革廠 (Dräger-Werke) 製造特強橡皮之羅斯特服裝，以備消毒兵員之用，藉其穿者可長時間得其防護。此種製服雖爲可

用,但用後須消毒之。

[(d)食物及飲料如曾與羅斯特接觸,皆已受毒。因羅斯特在高溫之下可被水所分解(見 119 頁),故食物可經煮後去毒。雖然,此種食物之放行須由官廳准許。]

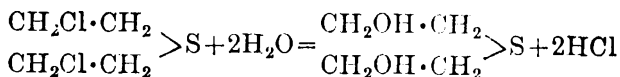
羅斯特視其化學關係爲一雙氯化之二乙硫:



二乙硫

二氯二乙硫(羅斯特)

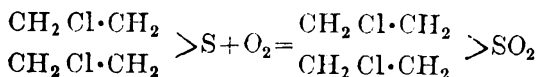
在水之作用之下,羅斯特感受加水分解;因此經分出氯化氫後變爲二羥二乙硫,後者可視爲無害之物:



羅斯特

二羥二乙硫

藉氧化劑,如高錳酸鉀,漂白粉,克羅拉民⁽¹⁾等之氧化作用,羅斯特——有時局部加水分解——轉變成砒:



羅斯特

二氯二乙砒

因其能析出氯化氫(比較光氣),能被氧化而成砒,及其能

(1) 克羅拉民係對位甲磺基氯胺之鈉鹽 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NCINa} + 3\text{H}_2\text{O}$, 此鹽所含之氯爲活潑狀態,故具氧化之能。

與胺(蛋白質)合成固體之化合物,有人據此以解釋羅斯特在細胞內之毒害作用。但至今日,各項意見尚相懸殊。

在另一方面觀之,羅斯特受氧化劑及水之作用而被氧化或加水分解,因此得有在戰場上毀滅之之可能(去毒方法)。

因在教室中以羅斯特工作危險殊多,必須括免,故吾人以下將從事研究無毒之二乙硫。因觀其化學行爲——直至所缺之

1 之反應爲止——足供窺見羅斯特之性質,故在此意義界限之下,爲吾人研究之故可以視之爲羅斯特之類似物。由此更進以研究羅斯特之工業合成法之基礎。

I. 二乙硫爲羅斯特之“化學類似物”

由醇之誘導可成二種之硫化物,可稱之爲硫化氫之烷基誘導物:

硫醇(Merkaptane) $C_nH_{2n-1}SH$ 及

烷基硫化物或硫醚 $(C_nH_{2n-1})_2S$,

其中以乙醇之演化物爲此處所注意者。此物可以乙磺酸 $C_2H_5 \cdot SO_3H$ 之分解而成,或由溴乙烷(C_2H_5Br)與硫氫化鈉($NaSH$)或與硫化鈉(Na_2S)在水溶液或醇溶液之複分解而製。此處將擇溴乙烷(C_2H_5Br)之路徑而進。

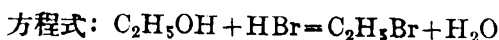
1. 溴乙烷之製備

116. 試驗: 取一 250 cc 容量之蒸餾瓶,中盛 50 cc 之酒精

(1) 氯乙醇(132 頁)之加水分解可引用以爲補充。

(火酒)，將瓶動搖時任 50 cc 之強硫酸流入，在自來水下冷卻之，加入 50 cc 之冰水，再加入 34 g. 之溴化鈉或 40 g. 之溴化鉀。反應成品用一長利比氏冷卻管加以蒸餾，並將蒸餾物聚一盛 50 cc 10% 蘇打溶液之伊氏瓶中。若再無油滴下沉，則此反應可稱完畢。洗淨及分開成品皆依常用分液漏斗行之，後以氯化鈣乾燥之。成品重行蒸餾以精製之，最後貯一適合之褐色瓶中存置。

結果：溴化氫在強硫酸之影響之下，與乙醇化合而成溴乙烷及水。



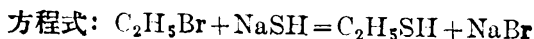
儀器：全套蒸餾器、伊氏燒瓶、分液漏斗、燒杯、褐色瓶。

藥品：酒精、溴化鈉、強硫酸、冰、蘇打、氯化鈣。

溴乙烷純淨時爲一水清之可燃液體，沸點 38,4°C。(與硝酸銀之反應?)

2. 硫醇之製備

117. 試驗 (a) 定性反應*：於一試管中溶一刀尖量之氫硫化鈉於 3 至 5 cc 之酒精中，或須加熱，待溶液冷卻，加入溴乙烷一滴，並微溫熱。立即有乙硫醇之銳利之臭發出(在毒氣櫥中或開窗工作!)



乙硫醇

儀器：試管、本生燈附橡皮帶。

藥品：火酒、氫硫化鈉、溴乙烷。

118. 試驗* (b) 乙硫醇之製備 (在毒氣櫥中工作)：在一 250 cc 容量之伊氏燒瓶內，溶 14 g. 之氫硫化鈉於 100 cc 火酒中，瓶在水鍋中稍稍加熱並宜常常搖動。在自來水下冷卻後，加入 19.5 g. (27.5 cc) 之溴乙烷，迅速連接一長利比氏冷卻管，在水鍋中蒸餾之 (溫度計!)。60°C 及以下餾過之部分，聚之於一與冷卻管緊接且因其銳利之臭裝具炭罐之吸氣瓶中。此部分含乙硫醇。此物如欲除淨 (毒氣罩，惡臭室!) 副產之二乙硫，可溶解之於苛性鉀。不能溶解之二乙硫 (比較以下之 3!) 可用分液漏斗分出之，乙硫醇則可由其鹼溶液內藉 25% 鹽酸之中和沉澱而出。此成品可用水洗數次，在分液漏斗中分離之，並用氯化鈣使乾。

結果：溴乙烷與氫硫化鈉化合而成乙硫醇 (見試驗 117)。

儀器：蒸餾器其利比氏冷卻管緊接裝具炭罐之接受器，分液漏斗，燒杯。

藥品：如試驗 117，另加 40% 苛性鉀，25% 鹽酸，氯化鈣。

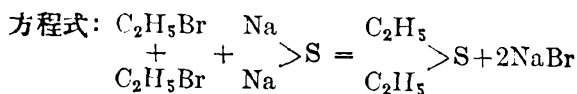
乙硫醇爲一水清，具銳利如韭之臭之液體，比重 0.839，沸點 36,2°C。少能溶解於水，但易溶於苛性鉀，酒精及其他有機溶解劑。

3. 二乙硫(硫醚)(1)

(a) 製備

119. 試驗：置 21 g = 15 cc 之溴乙烷於一量筒中，加入酒精使液量達 80 cc 而後止。將此溶液移貯一 250 cc 容量之伊氏燒瓶內，加入 26 g. 之硫化鈉結晶 (Na_2S)(2)。此反應品接妥善之回流冷卻管下加熱，使沸至溫度達 70° ，或再無溴乙烷沸湧而止。常常震動！時間約十五分鐘。如此酒精溶液成品可在—500cc 之量筒中加水稀釋至 500 cc 而止。依此法析出比重較小之二乙硫，可用分液漏斗分出之。

結果：溴乙烷與硫化鈉化合而成二乙硫。



儀器：250 cc 伊氏燒瓶、二孔塞、溫度計、回流冷卻管具6至8球者附橡皮帶、水鍋、鐵三腳架、本生燈附橡皮管、500 cc 量筒、分液漏斗、試管。

藥品：火酒、溴乙烷、硫化鈉。

二乙硫爲一無色不溶於水無毒之液體，沸點 91.9°C ，比重 0°C 時爲 0,837，粗製者具一種惡臭。能溶解於酒精及其他有機溶解劑。

(1) 試驗 119 至 127 亦可由學生舉行之！

(2) $\text{Na}_2\text{S} + 9\text{H}_2\text{O}$!

二乙硫之精製

硫化鈉受酒精內之水量之影響，一部份發生加水分解而成氫硫化鈉，因此產生乙硫醇為二乙硫之廢雜（惡臭！）。若欲將成品除去廢雜，可用 40% 之苛性鉀依試驗 118 方法處理之。乙硫醇被所溶解，二乙硫則否。後者可用分液漏斗分出，以自來水多次洗之，繼以氯化鈣使乾。保存於一具玻璃塞之標本瓶中。

(b) 二乙硫之反應

弁言：二乙硫之反應，除其所缺乏之氯之反應外，完全與羅斯特相同。

120. 試驗：藉玻棒蘸一滴之二乙硫於蘇丹紙上（Sudanpapier）。

結果：蘇丹紙因二乙硫變大紅色。

儀器：玻棒。

藥品：二乙硫、蘇丹紙。

121. 試驗：於一試管中，溶少許之二乙硫於無水酒精中，加入 5cc 10% 之酒精氯化汞溶液。即發現晶體沉澱，其熔點為 19°C。

結果：二乙硫與汞成加成物 $(C_2H_5)_2S \cdot HgCl_2$

儀器：試管。

藥品：二乙硫、酒精、酒精氯化汞溶液。

122. 試驗：用滴液管滴數滴之二乙硫於鮮乾漂白粉上，粉貯磁皿內。

結果：二乙硫被乾漂白粉所氧化發出強熱；一部分之成品揮發。

儀器：滴液管、磁皿。

藥品：二乙硫、漂白粉。

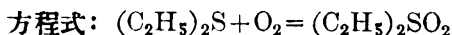
123. 試驗：重演試驗 122，但用漂白粉漿，乃在磁皿內加水少許攪拌而成！

結果：漂白粉漿使二乙硫氧化，惟不發出氣霧。

儀器及藥品：如試驗 122。

124. 試驗：用一有柄玻球貯純淨二乙硫稱之，準確度至 $1/10$ mg.，置一 100 cc 之伊氏燒瓶內，藉一玻璃活塞滴定管輸入 30 cc 之 $N/10$ $KMnO_4$ ，又加 5 cc 之 $N-H_2SO_4$ ，一面搖動，一面在水鍋中加熱 5 至 10 分鐘，熱至 50° 至 $60^\circ C$ 。於是用 $N/10$ 之乙二酸⁽¹⁾ 溶液以回復滴定高錳酸鉀多餘之量，後者一部分變為錳氧化錳⁽⁴⁾ 已被析出。

結果：一摩爾之二乙硫需要 40000 cc $N/10$ $KMnO_4$ ，即 1 摩爾之氧；是即謂二乙硫藉高錳酸鉀之氧化變成二乙硫磺。



儀器：有柄玻球、100 cc 容量之伊氏燒瓶、2 具玻璃活塞之滴定管、鐵三腳架、水鍋、本生燈附橡皮帶。

(1) 先加過量之 $N/10$ 乙二酸以使錳氧化物完全溶解！然後再以 $N/10$ $KMnO_4$ 回復滴定之！

藥品：二乙硫， $N/_{10}$ $KMnO_4$ ， N -硫酸， $N/_{10}$ 乙二酸。

125. 試驗：重演試驗 124 惟用一已知含量⁽¹⁾之漂白粉溶液，并用碘化鉀及 $N/_{10}$ 硫代硫酸鈉溶液以回復滴定多餘之次氯酸。

結果：氯化石灰（次氯酸）亦使二乙硫氧化而成磺。

方程式：如試驗 124。

儀器：如試驗 124。

藥品：氯化石灰（漂白粉）之已知含量溶液，碘化鉀， $N/_{10}$ 硫代硫酸鈉溶液。

126. 試驗：如 34 圖所示之揮發管內，裝入一準確稱重至 $1/_{100}$ g. 貯二乙硫之有柄玻球，并接上一亦經準確稱重之新裝炭罐。藉一玻棒將球衝破，二乙硫以直接火謹慎熱之，并用橡皮吹氣球徐徐吹入乾空氣。待硫化物揮發淨盡，即重稱炭罐。

結果：二乙硫被 A. 炭所吸着。

儀器：如試驗 85。

藥品：二乙硫，活性炭鮮灼者。

127. 試驗：在一難熔之玻璃試管中，將一二滴之二乙硫與 1 至 2 g. 鮮灼過之氧化銅混和，再沿管長裝入約 6 cm 長之氧化銅一層，層厚約恰試管之半徑，接上橡皮管及導管！先從近橡皮寒處起加熱，使氧化銅灼紅然後燒到氧硫混合物(?)；在管之

(1) 漂白粉溶解後過濾之，并以碘定量法計其含量。

冷端，即有水汽發現。如將燃燒發出之氣通入碘化鉀溶液中，則後者被脫色。如用一玻棒蘸石灰水以檢驗自此溶液所發出之氣體，則石灰水必顯污濁。

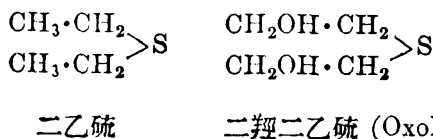
結果：二乙硫燃燒成水、二氧化硫及二氧化碳（完全之氧化，與直接燃燒此物質相同⁽¹⁾）。

儀器：2 試管、試管架、一孔塞、導管附橡皮帶及引氣管、玻棒。

藥品：二乙硫、氧化銅鮮灼者、碘化鉀溶液、石灰水。

II. 二羥二乙硫

二羥二乙硫 (Oxol) 係由二乙硫誘導而成，乃其兩甲基 (-CH₃) 之各一氫被兩羥基所取代：



爲其製備，現已達到另一方法；乃由乙烯⁽²⁾ 經 2-氯乙醇而成。

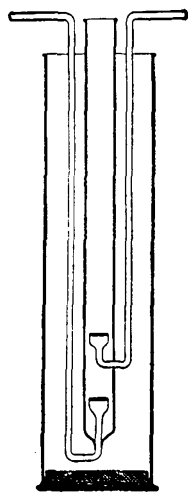
1. 2-氯乙醇之製備

(a) 與工業製造相同之方法

(1) 羅斯特之燃燒與此相同；除所舉之燃燒產物外，尚有 HCl。羅斯特之燃燒試驗，因其發出氣霧，在教室中，不宜舉行。

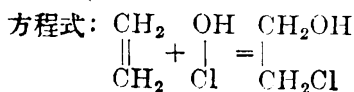
(2) 乙烯之製法乃熱 50 cc 之酒精與 100 cc 濃硫酸之混合劑至 185°C。此氣必須經苛性鈉以淨製之，以去隨同發生之因化氫(?) 所生之二氧化硫。

128. 試驗：如 39 圖所示之器具乃由一 40 cm 長 25 mm 直徑之玻璃管製成，在其底并離底 10 cm 處由兩旁穿入二玻璃管，各有 Jena 玻璃濾片熔接之。器內裝入 150 cc 之水，并先由邊管通入氯氣至飽和而止，約須 5 分鐘，然後一小時中，同時通入氯氣（共 10 升）⁽¹⁾ 及由底部之引氣管通入之乙烯（共 8 升）。溶液之溫度藉加冰水以維持在 5 至 9°C 之間。若一切氣體皆已通入，則將液體傾入 500 cc 之量筒⁽²⁾ 內，用碳酸鉀中和之，繼當冷卻時，加入大量之碳酸鉀（約 3 cm 底層！）。微帶黃色之成品可用分液漏斗以與濃碳酸鉀溶液分離。



第 39 圖 2-氯乙醇之合成用器依金托夫 (Dr. Kintof) 之設計。

結果：乙烯附加次氯酸而成 2-氯乙醇。



2-氯乙醇

儀器：如 39 圖之 2-氯乙醇合成器、附直立筒、2 橡皮吹氣球、2 量氣計以供乙烯與氯之用、氣體發生器、量筒、分液漏斗。

藥品：發生氯與乙烯所應用者，碳酸鉀。

(1) 此處可用二橡皮吹氣球接於量氣計及吸收器之間。

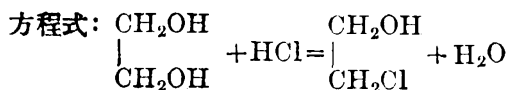
(2) 如發現二氯乙烷應先用分液漏斗分出之。

2-氯乙醇純淨時爲一無色之液體，比重1,199，沸點132°C。由其水溶液，可藉過量之碳酸鉀，使其析出。其功用除製造羅斯特外，尚有以製藥劑者。

(b) 由乙二醇與鹽酸

129. 試驗：用第8圖所示之特製裝置（見氯磺酸之製備！）將50 g. 之純乙二醇在沙鍋上加熱至145-155°C（溫度計插沙鍋中！），並通入一強流之乾氯化氫（由食鹽與強硫酸所製）。2-氯乙醇及水縮入接受器。此混合物可如法藉碳酸鉀分離之。

結果：乙二醇與氯化氫發生作用時醇之一羥基被氯所取代。



2-氯乙醇

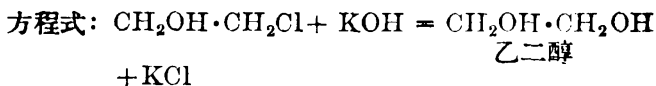
儀器：如第8圖之特別裝置、沙鍋置鐵三腳架上、本生燈附橡皮帶、氯化氫發生器、伊氏燒瓶充接受器、溫度計。

藥品：乙二醇，碳酸鉀，發生氯化氫用藥品：食鹽與強硫酸。

2-氯乙醇內氯之鑑定法

130. 試驗：在一100 cc 容量之伊氏燒瓶內用20 cc 之水稀釋2,5 cc 2-氯乙醇，加入2 g. 之氫氧化鉀并煮10分鐘之久，時時加水。繼令其冷卻，用硝酸使呈弱酸性，并取一二 cc 之成品，另在試管中加硝酸銀溶液。氯化銀析出！

結果：2-氯乙醇與苛性鉀同煮，析出氯為離子。回復製成乙二醇(1)！

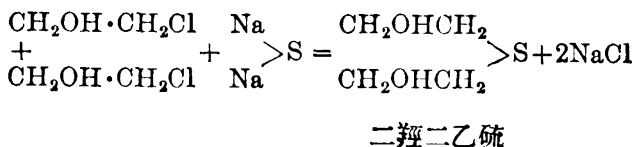


儀器：100 cc 之伊氏燒瓶、量筒、鐵三腳架、銅絲網、本生燈附橡皮帶、試管。

藥品：2-氯乙醇、氫氧化鉀、硝酸、硝酸銀溶液。

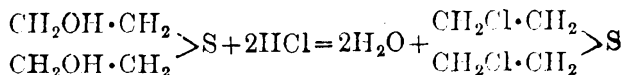
2. 二羥二乙硫由 2-氯乙醇所製

二摩爾之溴乙烷與硫化鈉反應而生二乙硫(見試驗 119)；同樣二摩爾之 2-氯乙醇與硫化鈉反應而生二羥二乙硫依次方程式：



二羥二乙硫純淨時為一水清之液體，亦稱為“Oxol”，直接蒸餾之，則發生分解。故其由中和反應物之製備法乃將反應水在 20-30 mm 汞壓下真空蒸餾而出，其留下物吸濾之，以與鹽分離。若以之與濃鹽酸作用，則發生二氯二乙硫 = 羅斯特(!)：工業合成法：

(1) 在此變化所生之乙二醇不能以碳酸鉀驅出之。(與 2-氯乙醇相反!)



二氯二乙硫 = 羅斯特

此試驗之舉行在教室中應當免除!

E. 鼻喉刺激物質

(藍十字)

約與黃十字同時引用為歐戰軍用物質者，德國方面起先引用特別軍用物質，此等物質既因其雖在極微小之濃度，亦能劇烈刺激喉部之黏膜及鼻而稱著，復具穿過平常防毒面具之過濾吸收罐之能（“面具之穿透者”），即藍十字物質是也。

氯化二苯胂——克拉克氣第一號

氰化二苯胂——克拉克氣第二號

氯化二苯胺胂——亞當毒劑及

二氯化乙胂——狄克

由以上諸名稱，可以概見其全係有機砷之化合物。前三種在常溫下為固體物質，其沸點在 300°C 以上，但狄克則為液體。揮發後皆成浮懸物，獨被具浮懸物濾層之吸收罐所拘留。若此諸物質得達呼吸氣管，即在數分鐘內發生強烈之苦痛：噴嚏，鼻喉部強烈之痰分泌，頸部熱燒，嘔吐刺激，胸部痛苦，耳鳴等等，如斯苦痛隨後且將增加。此等軍用物質之濃度每 cbm 但具 0,5 至 1

mg 卽足放出刺激現象，如在新鮮空氣中約數小時後卽行停止，并不存留若何劇烈之傷害。較高之濃度足以喚起上部呼吸氣管及肺部之劇重傷害，接以發生最強之呼吸障礙，有時且致於死。同時，復使中毒者行走不穩定（搖搖欲跌），四肢及關節疼痛。甚高之濃度，除此之外，復致麻木不仁，發暈，或數小時無知覺。此數特別作用之外，藍十字物質對於眼之鞅胞包裹有刺激作用，克拉克 I 作用甚差，且對於皮膚亦有侵害，但其烈度及危險性皆不及因黃十字所受之皮膚傷害。

根據此表特性，藍十字物質效用於一般無防護無訓練之民衆，足以惹起強烈的士氣上之震動。

防護：高效能之過濾器。——解毒方法：新鮮空氣（離開毒氣範圍）；飲牛乳或少量酒精；以漂白粉嗅之；吸入水蒸汽附加薄荷腦或桉樹油。——皮膚傷處用氯化石灰溶液作用之；用 Percainal 藥膏處理之。

各代表物

I. 氯化二苯胂(克拉克 I)及氰化二苯胂(克拉克 II)

此軍用物質之工業製造較爲繁雜，故不能在教室中舉行之。製法以苯胺爲始，使受各種之變化，經氧化苯胂及二苯胂酸而達氯化二苯胂 $(C_6H_5)_2AsCl$ （克拉克 I），此物以氰化鉀處理之，可以變爲氰化二苯胂 $(C_6H_5)_2AsCN$ （克拉克 II）。按另一方法氣苯及三氯化砷之混合物藉鈉以取去其氯，則所生之三

苯胂，經重用三氯化砷在加壓又高溫（250°）下處理之，變成克拉克 I。

氯化二苯胂 $(C_6H_5)_2AsCl$ 比重 1,4, 熔點 45°, 沸點 333°C。雖不溶於水，但易被水分解，不能忍受界限為 1,0 至 5 mg/cbm；揮發性 = 0,25 mg/cbm；致死積約 5000。

氰化二苯胂 $(C_6H_5)_2AsCN$ 之功用實際上與克拉克 I 相同，惟對水較不易受感。熔點 31,5°, 沸點 346°C；比重 1,45；揮發性 0,12；不能忍受界限 1,0 至 5 mg/cbm；致死積約 5000。

此二種軍用物質皆易溶解於有機溶解劑如酒精、苯等。

克拉克 I (1) 之試驗

1. 克拉克 I 中氯之鑑定

131. 試驗：於一試管中置 1 至 2 片剪下之克拉克 I 教學用紙⁽²⁾，或教學用自來火⁽²⁾ 之具克拉克 I 部份，脫去玻璃紙包皮，加入約 6 cc 之水，燒煮片時，過濾，於濾液加硝酸銀溶液，即生氯化銀白色沉澱。

結果：克拉克 I 含氯，以水處理，即被分解而出。

儀器：2 試管，漏斗，濾紙。

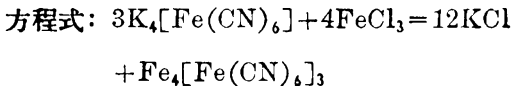
藥品：克拉克 I 紙，硝酸銀溶液，氯化石灰水為洗器用。

2. 克拉克 II 中氰基之鑑定

(1) 器具用畢可貯新備之氯化石灰漿靜置過夜，然後依常法洗潔之。

(2) 可向 Chem. Fabrik Dr. H. Stolzenberg, Hamburg I, Münchebergstr.

132. 試驗 (預試) : 盛 5 cc 約 1% 之亞鐵氰化鉀 [黃血鹽] $K_4[Fe(CN)_6]$ 溶液於試管內, 加入一滴三氯化鐵溶液, 即生濃厚之“柏林藍”沉澱。



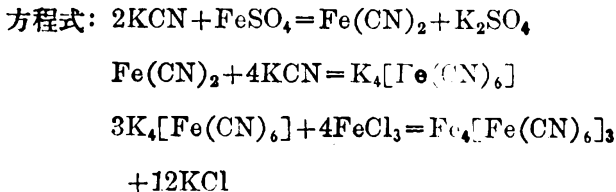
儀器: 試管。

藥品: 黃血鹽 (亞鐵氰化鉀), 三氯化鐵溶液。

用途: 有機化合物所含之氮, 可使經氰化鉀變為亞鐵氰化鉀, 乃加三氯化鐵而成“柏林藍”以鑑定之。若物質已含氰基, 則氮之鑑定尤為簡便 (比較試驗 133)。

133. 試驗: 取三四條之克拉克 II-教學用自來火, 剪取其具有軍用物質部份, 脫去玻璃紙, 將剪得者置一 100 cc 容量之伊氏燒瓶中加入 20 cc 之水。加苛性鉀使呈鹼性, 並加極少量之硫酸亞鐵溶液, 置銅絲網上煮三分鐘之久。若用鹽酸使成酸性——或先過濾——加入三氯化鐵溶液, 則立現藍色: 柏林藍⁽¹⁾。

結果: 克拉克 II 含氰基。



(1) 有時發現綠色, 尤以當氮量甚小時。但久置之則綠色溶液內現藍色小片。

儀器：本生燈附橡皮帶、鐵三腳架附石棉銅絲網、100 cc 容量之伊氏燒瓶、試管。

藥品：3 至 4 條克拉克 II 自來火，苛性鉀，硫酸鐵溶液，三氯化鐵溶液，鹽酸或硝酸。

3 砷之鑑定

(a) 馬許 (Marsh) 法

134 試驗：如 40 圖所示之氣體發生器內，置 50 g. 之鋅⁽¹⁾ 及一二剪斷之克拉克 I 試紙片，乃任鹽酸⁽¹⁾ 由滴漏斗流入。若自氯化鈣管發出之氫不含空氣（可聚氫於倒置水中之試管中點火以驗之！），則以火點之，并在淡藍火焰之上，置一半盛冷水之外面光釉之白磁皿。磁皿底面所現出褐色至黑色之污點即砷也。

結果：克拉克含砷。

儀器：氣體發生器、6 cm 連接橡皮管、氯化鈣管、燃燒管—孔塞、白磁皿。

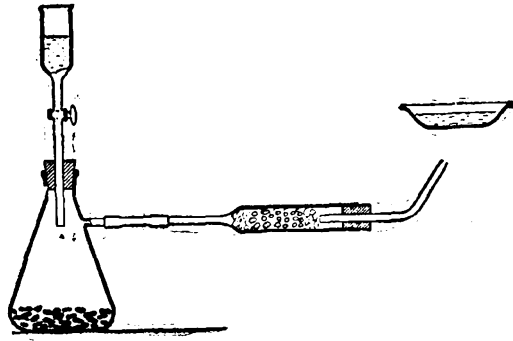
藥品：鋅，鹽酸（二者皆驗毒適用者），一二剪斷之克拉克 I 教學用試紙。

(b) 碘溶液法

(A) 定性法

135. 試驗：一試管中，將三四條之克拉克 I 或II 教學用自來火（比較試驗 131！）所含之克拉克 溶於 2 cc 96% 酒精中，并滴

(1) 鋅及鹽酸之為驗毒用者（不含砷！）



第 40 圖 按馬許法鑑定砷用器

入稀薄之碘酒精溶液或碘化鉀溶液。

結果：克拉克 (As^{III}) 使碘溶液脫色。

儀器：試管、試管夾。

藥品：三四條教學用自來火，碘碘化鉀溶液，96% 酒精。

136. 試驗：重演試驗135，用一刀尖量之三氧化二砷 (As_2O_3 ，溶解於碳酸氫鈉溶液) 以代克拉克！

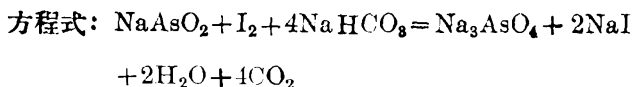
結果：？

(B) 定量法

137. 試驗(預試)：準確稱約 0,2 g. 之三氧化二砷 (As_2O_3)，溶解於 50 cc 10% 之碳酸氫鈉溶液，加入一二滴澱粉溶液(1)，後用 $N/10$ 碘碘化鉀溶液滴定之，至藍色而止。如用過量之碘溶液，可以 $N/10$ 硫代硫酸鈉溶液回復滴定之。

(1) 澱粉溶液易以製備，用可溶解之澱粉 (Schering-Katalog Nr. 03601)。

結果：1 摩爾之三氧化二砷 = 198 g. As_2O_3 使 40000 cc $\text{N}/_{10}$ 碘溶液脫色，即三氧化二砷之三價砷被碘溶液所氧化而成五價砷依次：



儀器：燒杯、2 滴定管各 50 cc 容量。

藥品：三氧化二砷，碳酸氫鈉，澱粉溶液， $\text{N}/_{10}$ 碘碘化鉀溶液， $\text{N}/_{10}$ 硫代硫酸鈉溶液。

附註：因每摩爾之克拉克 I 或 II (264,5 或 255 g.) 只含一原子量克之砷，故依試驗 137 之結果，只能使 20000 cc $\text{N}/_{10}$ 碘溶液脫色。反言之，每一 cc $\text{N}/_{10}$ 碘溶液等於 0,013225 g. 克拉克 I 或 0,01275 g. 克拉克 II。

138. 試驗：重演試驗 137，用三四條之克拉克 I 或克拉克 II 教學用自來火，惟如下更改：自來火上之軍用物質，在去玻璃紙包皮後，置 200 cc 容量之燒杯中，以 20 cc 96% 之醇溶解之，并——棄去木條用酒精沖洗後——以 20 cc $\text{N}/_{10}$ 之碘碘化鉀溶液混和之。過剩之碘溶液，可於加入澱粉溶液後，用 $\text{N}/_{10}$ 硫代硫酸鈉溶液以回復滴定之。溶液之色轉變時，為淺褐色。

結果：1 教學用自來火平均含若干 g 之克拉克 I 或克拉克 II。

儀器：如試驗 137，另加一 100 cc 容量之量筒。

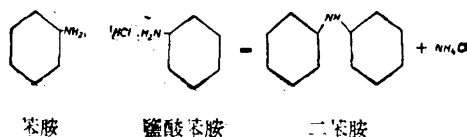
藥品：3 至 4 教學用自來火，96% 酒精，N/10 碘碘化鉀溶液，N/10 硫代硫酸鈉溶液，澱粉溶液。

克拉克對於生理上之感應

比較緒言！茲應加重申述，克拉克 I 及 II 對於生理上感應之試驗，因此軍用物質有發生危險感應之可能，故在教學上必需免除！

II. 氯化二苯胺胂圓—亞當毒劑

亞當毒劑乃由二苯胺所誘導而成，而二苯胺則藉鹽酸苯胺與同分子量之苯胺在加壓下（如在耐炸管）長久加熱而產生：

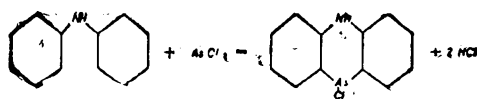


吾人熟知二苯胺為硝酸、亞硝酸及其鹽類之鑑定劑，蓋此類物質溶解於強硫酸溶液中，被二苯胺所氧化而成藍色之四苯胂（？）。

亞當毒劑之工業製造法乃以二苯胺與同分子量之三氯化砷，在回流冷卻管下長時間⁽¹⁾ 加熱；三氯化砷乃由依化學反應量之三氧化二砷及食鹽之混合劑與過量之強硫酸蒸餾而得。製亞當毒劑之最妥反應溫度為在 200° 與 250° 之間。此變化進行

(1) 如用少量工作，如 1-2 g，則 1/2 小時變化即可完全，但如大量製造須多鐘點之時間。

發出氯化氫，并完成依次方程式：



氯化二苯胂——亞當毒劑

綠色之粗製成品，可在濃醋酸內重行結晶。依此方法製成之亞當毒劑為一淡黃色之晶體物質，比重 1,672，熔點 195°C，沸點為 410°C。

亞當毒劑對於生理上之感應與克拉克完全相同。解毒方法亦如克拉克。防護：高效能之過濾器。

附註：亞當毒劑對於生理上感應之試驗，亦與克拉克有同樣原因，在教學中必須免除。

亞當毒劑被水分解甚緩；但其他化學行為與克拉克相同。

139.-141. 試驗：重演試驗 131, 134 及 138, 用亞當毒劑試驗用紙或教學用自來火！

結果：？

III. 二氯化乙胂——狄克



狄克為一水清臭如大蒜之液體，沸點 156°C，比重 1,68，係一具連合效用之軍用物質：具特殊藍十字之效用之外，復有顯著之攻肺能力，又有皮膚作用。（侵蝕作用，速醫可以復元！似羅

斯特!用以代黃十字)。此軍用物質容易被水所分解，發出氯化氫。恆依天氣關係，其在空場停留時間只達一小時。此性質，尤以其較克拉克甚高之揮發性 21900——因此可以達到，出敵人之不意倉卒之間，有高濃度之毒氣以襲擊之——使此軍用物質，適用於預備實行攻擊：敵人尚未發覺危險，即已吸入多少之軍用物質，於是使其長時間不能作戰。

因此軍用物質除具氣體狀態外，復能以浮懸狀態現出，故欲有穩當之防護，必須用高效能之過濾器。

工業上狄克乃由氯乙烷或硫酸乙酯與亞砷酸鈉所製。其為初步成品之乙砷酸鈉，藉亞硫酸以復元之成氧化乙砷，後者與氯化氫化合而成二氯化乙砷=狄克。

藍十字對於戰爭之重要

歐戰時，藍十字兵器幾乎全數與綠十字連合射出。前者迫敵人將面具脫下，蓋起初尚無浮懸物質之防禦法也。同時空氣中滿滿之綠十字軍用物質，光氣等於是毒害凡無防護者。

將來藍十字軍用物質似必因此間完成之高效能過濾器而失其重要，至少在戰場上，蓋兵員隨身必有面具也。但在內地飛機攻擊，必因其劇烈之刺激作用，而為無防護無訓練之民衆之最大危險。

凡與藍十字接觸之食品皆中其毒(砷!)，不論生熟皆不可食。

表 V.
皮膚毒 (黃十字) 及鼻喉刺激物質 (藍十字) 一覽

名稱	歐戰時之隱名	分子式	液體密度	一升氣之重量	熔點 °C	沸點 °C	揮發性	不能忍受之界限	致死量	防護	
										吸成罐 B	高性能之過濾器
二氯化乙硫	羅斯特, 伊迫禮特芥子氣	$(\text{CH}_2\text{ClCH}_2)_2\text{S}$	1,26	7,1	13	217	600	∞	約1500		
二氯化乙烯	路易毒劑 (臨時不再用)	$\text{CHCl}=\text{CHAsCl}_2$	1,90	9,2		190	15000		約2000		
氯化二苯	克拉克 I	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCl}$	1,40	11,7g.	45	333	0,25	1-5	約5000		
氯化二苯	克拉克 II	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCN}$	1,45	11,4g.	31,5	346	0,12	1-5	約5000		
氯化二苯	亞當毒劑	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N} < \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} \begin{matrix} > \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{AsCl} \end{matrix}$	—	12,3g.	195,0	410	—	約10	約5000		
二氯化乙狀	克	$\text{C}_2\text{H}_6\text{AsCl}_2$	1,68	7,8g.	—	156	21900	約7	約5000		

索 引

Acetamid 乙酰胺	108
Aceton 丙酮	85
Acetophenon 苯乙酮	89
Acetylchlorid 氯化乙醯	98
Adamsit “亞當毒劑”	141
Adsorption von Gasen 氣體吸着	44
Adsorptionsvermögen aktiver Kohle 活性炭之吸着能力	44
Aethylarsindichlorid 二氯化乙腓	142
Aethylenchlorhydrin 2-氯乙醇	180
Aethylsulfhydrat 乙硫醇	124
Aktivierung von Holzkohle 木炭之活性化	42
Aktivmasse, siehe Hopcalit 活性物, 見“霍布加力特”	58
Ameisensäure methylester 甲酸甲酯	111
Ammoniak, Bindung an Kupfersulfat 氨, 被硫酸銅所縛住	52
Ammoniumchloridnebel 氯化銨煙霧	28
Anstrich, schwer brennbar machender 使難燃燒之塗漆	10
Aquinit 硝基三氫甲烷之隱名	112
Arsen, Nachweis in Clark 砷, 克拉克砷之鑑定	138
Atem v. Lungen 呼吸容量	38
Atmung und Gasmasken 呼吸與防毒面具	37
Augenreizstoffe 眼之刺激物質	77
Augenreizstoffe, Übersicht über die 眼之刺激物質之大略	77
Berger-Nebel 柏格氏煙霧	31
Blankrenz 藍十字	134
Brandstoffe 發火物質	1
Bromaceton 溴丙酮	85
Bromaethyl 溴乙烷	123
Brombenzyl 溴甲苯	84
Brombenzyleyanid 氰溴甲苯	84
Brommethylaethylketon 溴丁酮	88
Brownsche Bewegung in Gasen 氣體之布郎氏活動	55

Bn-Stoffe Bn-物質	88
B-Stoffe B-物質	85
Chemische Bindung von Gasen 氣體之化學上的縛住	50
Chloracetophenon 苯氯乙酮	88
Chlorameisensäure methylester 氯甲酸甲酯	112
Chlorat-Brikett 氯酸鹽磚	65
Chloratgerät 氯酸鹽器	66
Chlorpikrin 硝基三氯甲烷	112
Chlorsulfonsäure 氯磺酸	24
Chlorvinylchlorarsin 二氯化氯乙烯砷	117
Clark 克拉克	135
Diaethylsulfid 二乙硫	126
Diaethylsulfon 二乙硫	128
Dichlordiaethylsulfid 二氯二乙硫	118
Dichlordiaethylsulfon 二氯二乙硫	122
Diffusion von Gasen 氣體傳播	39
Diphenylaminarsinchlorid 氯化二苯胺砷	141
Diphenylarsinchlorid 氯化二苯砷	135
Diphosgen 雙光氣	111
Dreischichtenfiltereinsatz 三層過濾吸收罐	53
Elektronmetall 鎂鋁合金	10
Elektron-Thermit-Brandsätze 鎂鋁熱發火劑	10
Entrümpelung 剷除碎屑	4
Entzündungstemperatur 着火溫度	2
Farbnebel 有色烟霧	34
Feuerlöschmittel, chemische 化學滅火物	12
Feuerschutztücher 防火布	2
Filtereinsatz 過濾吸收罐	58
Filtereinsatz B 過濾吸收罐B	55
Filtereinsatzfassung 過濾吸收罐收受器	55
Flüchtigkeit 揮發性	75
Flüssigkeitslöcher 液體滅火劑	15
Gas-austausch 氣體交換	88

Gaskampfstoffe	氣體軍用物質	73
Gaskampfstoffe, Einteilung	氣體軍用物質之分類	73
Gasmaske	防毒面具	41
Gelbkreuz	黃十字	117
Grünkreuz	綠十字	94
Harnstoff	脛	104
Hantgifte	皮膚毒	117
Hantgifte, Übersicht über die	皮膚毒之大略	117
Heeresmaske, Filtereinsatz der	軍用防毒面具之過濾吸收罐	55
Heizgemisch	發熱混合劑	29
Hexamethylentetramin	六次甲四胺	105
Hochleistungsfilter	高效能之過濾吸收器	57
Hopecalit	“霍布加力特”	58
Hopcalit, Versuche über	“霍布加力特”試驗	62
Hypnon	苯乙酮	89
Ignit	點火媒	5
Imprägnierung	浸漬	103
Kieselsäurenebel	矽酸霧	28
Kleinphosphatbläse	小型磷霧吹出器	20
Klop	克樂浦(硝基三氣甲烷之隱名)	112
Kohle, aktive	活性炭	41
Kohlenoxydchlorid	一氧二氯化碳	96
Kohlenoxyd der Schutzgegen	一氧化碳之防禦	57
Kohlenoxydfilterbüchse	一氧化碳過濾箱	59
Latenzzeit	潛伏期	94; 120
Lost	羅斯特	117
Lostblasen	羅斯特水炮	121
Lewisit	路易毒劑	117
Lungengifte	肺部毒	94
Lungengifte, Übersicht über die	肺部毒之大略	94
Lungenödem	肺部水腫	94
Merkaptan	乙硫醇	124
Minimax-Jänscher, Modell	米寧馬克斯滅火器, 模型	15

Mex-Briketts 莫克斯磚	8
Mustardgas 芥子氣	118
Nasen- und Rachenreizstoffe 鼻喉刺激物質	134
Nasen- und Rachenreizstoffe, Übersicht über die 鼻喉刺激物質之大略	134
Naszogengerät 氣發器	66
Natrinmsuperoxyd 過氧化鈉	66
Natrinmsuperoxyd, Sensibilisierung von 過氧化鈉使易受感	69
Nebel, künstliche 人造煙霧	17
Nebelskalkgerät, Abbildung 7, 石灰發霧器, 圖 7	24
Nebelsäun 霧酸	27
Nebelsprühgerät, Abbildung 5 煙霧撒播器, 圖 5	23
Nebelstoffe 煙霧物質	17
Nebel, Übersicht 霧之大略	18
Nitromethan 硝基(代)甲烷	113
Oxol 二羥二乙硫	119
Perchlorameisensäuremethylester 過氯甲酸甲酯	111
Perstoff 過物質, 綠十字氣	111
Pfanscher Zerstäuber 夫羅羅散器	22
Phodagebläse 磷霧吹出器	19
Phosgen 光氣	93
Phosphorbomben, Verhalten gegen 磷發火彈之防範	4
Phosphorbrandsätze 黃磷發火劑	2
Phosphorkupfer 二磷化三銅	4
Phosphorlösung in Schwefelkohlenstoff 磷之二硫化碳溶液	3
Phosphor und Kupfersulfatlösung 磷與硫酸銅溶液	4
Phosphorsäurenebel 磷酸霧	19
Pikrinsäure 苦味酸	112
Pottasche-Bimkies 碳酸鉀浮石礫	51
Reizschwell, 刺激性起始	75
Salznebel 鹽煙霧	28
Saponin 肥皂草素	17
Sauerstoffgeräte 氧氣呼吸器具	64

Sauerstoffverbrauch	氧氣消耗	38
Sättigungskonzentration	飽和濃度	74
Säurenebel	酸煙霧	18
Senfgas	芥子氣	118
S-Masken	S-面具	57
Spüleffekt	濼淨作用	49
Surpalite	超級立特	111
Schaumlöcher	泡沫滅火劑	16
Scheinvernebelung	假霧	18
Schnappdeckel	彈簧蓋	55
Schwefelstoffe	浮懸物質	17; 55
Schwefelsäurenebel	硫酸霧	21
Tarnungsdienst	掩蔽任務	18
"Tan des Todes"	"死亡之露"	117
Tetrachlorkohlenstoff	四氯化碳	13; 32
Thermit	鋁熱劑	4; 7
Thermit- und Elektronthermit-Brandsätze	鋁熱及鎂鋁熱發火劑	4
Thermodynamisches Gesetz	熱力學定律	6
Thioaether	硫醚	123
Thioalkohol	硫醇	123
Thiodiglykol	二巯二乙硫	119
Titansäurenebel	鈦酸霧	28
Tödlichkeitsprodukt	致死積	76
Trichlornitromethan	硝基三氯甲烷	112
Tränngas, siehe Augenreizstoffe	催淚氣, 見眼之刺激物質	77
Trockenlöcher	乾性滅火劑	13
T-Stoff	T-物質	79
Unerträglichkeitsgrenze	不能忍受界限	76
Urotropin	優洛脫賓	53; 105
Urotropin-Bimkies	優洛脫賓浮石礫	103
Verdampfungsapparatur für Kampfstoffe	軍用物質之揮發器	83
Wirkungsprodukt	效用積	75
Xylylbromid	溴化二甲苯	79

Xylylbromid 二溴二甲苯.....	84
Yperite “伊迫禮特”	118
Zinckloridnebel 氯化鋅煙霧.....	81