

萬 有 文 庫

第一集一千種


王 雲 五 主 編

有機化學概要

鄭 貞 文 著

商務印書館發行





有機化學概要

鄭真文著

百科小叢書

編主五雲王

種千一第

有機化學概要

著文貞鄭

上海寶山路
商務印書館

發行兼印刷者

上海及各地
商務印書館

發行所

中華民國十九年十月出版

此書有著作權翻印必究

The Complete Library
Edited by
Y. W. WONG

ORGANIC CHEMISTRY

By

C. W. CHENG

THE COMMERCIAL PRESS, LTD.

Shanghai, China

1930

All Rights Reserved

有機化學概要

目次

第一章	緒論	一
第二章	碳之氫化物	九
第一節	飽和碳氫化物	一〇
第二節	不飽和碳氫化物	一五
第三節	環狀碳氫化物	二一
第三章	造鹽元素之置換體	三一
第四章	醇	三七
第一節	鏈醇屬	三八

第二章	煨醇屬	四五
第五章	醚	五〇
第六章	硫之化合物	五二
第一節	硫醇	五二
第二節	硫醚	五三
第三節	磺酸	五四
第七章	氮之化合物	五六
第一節	烴硃	五六
第二節	硝基化合物	五九
第三節	重氮化合物	六〇
第四節	腈 腈酸	六一
第八章	磷砷之化合物	六四

第九章	金屬之化合物	六六
第十章	有機酸	六九
第一節	一鹽基性酸	七一
第二節	多鹽基性酸	七三
第三節	烱酸	七五
第十一章	醛及酮	七七
第一節	醛	七八
第二節	酮	八一
第十二章	醇酸	八三
第一節	鏈醇酸	八三
第二節	烱醇酸	八六
第十三章	醯	八九

第一節	氯化醯	八九
第二節	醯鹵	九一
第十四章	酞	九三
第十五章	醯	九四
第十六章	異性體	九九
第十七章	碳水化合物	一〇八
第一節	單糖類	一〇九
第二節	複糖類	一一〇
第三節	多糖類	一一二
第十八章	蛋白質	一一九
第十九章	尿素及尿酸	一二四
第二十章	營養化學	一二六

第二十一章	精油類及樟腦類	一三五
第一節	精油類	一三五
第二節	樟腦類	一三七
第二十二章	異環化合物	一三九
第二十三章	色染化學	一四二
第二十四章	植物鹼類	一四九

有機化學概要

第一章 緒論

(一) 有機化學之新定義。化學者，研究物質之組成及其變化，以考求其法則之科學也。動植物所含成分不外數種，碳氫為主，氧氮次之，間及於磷硫等，皆有可燃性，與無生物迥不相同。且動植物有生命，而無生物則否。古來以構成生物體及由生物體所分泌或排泄之物質，為由靈妙之生活力所造成。故稱此等物質為有機化合物 (organic compounds)，以與毫無關係於生活力之無機化合物 (inorganic compounds) 區別。然自公元一千八百二十八年德國化學者味勒 (Wöhler) 氏將無機化合物之腓酸鉀 KOCN 與硫酸銹 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 之水溶液共熱而製成尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ，始知有機化合物亦可由人力合成，遂開化學史上一新紀元。其後由人工合成之有機化合物日益

增多，無須假借所謂生活力，於是無機化合物與有機化合物之區別，始全失其意義。然含有碳素之物質，為數達數十萬種，而碳素互相結合之間，復井然有序，大異於他元素。故學術上從研究之便宜，仍分無機化學 (inorganic chemistry) 與有機化學 (organic chemistry) 兩科；而下新定義曰：『有機化學者，研究含碳化合物之化學也。』據此定義，則一氧化碳 CO 、二氧化碳 CO_2 等，亦屬有機化學之範圍內，唯習慣上於無機化學中述之。

(二) 有機化合物之定性分析。生物體中所含之主要元素雖不過數種，然合人工所製之有機化合物而論，除氬族 (argon group) 本無化合能力外，其他元素幾皆可使與有機化合物化合。故欲知有機化合物之組成，當先行定性分析。法先精製供試品，除去不純物質，通常測定融點或沸點以驗純否，而後將精製品分析以決定含有之元素。

(1) 碳與氫。將供試品與一氧化銅 CuO 共熱，視其發生二氧化碳 CO_2 及水 H_2O 與否以定之。

(2) 氮。將供試品與金屬鈉共熔，使變為精化鈉 NaCN ，而後加硫酸亞鐵溶液於其水

溶液而熱之，以鹽酸使成酸性後，加三氯化鐵 FeCl_3 ，如生普魯士藍 (Prussian blue) 則為有氮存在之證。

(3) 硫。將供試品與碳酸鈉 Na_2CO_3 及硝石之混合物共熔，以稀鹽酸提出融塊，加二氯化鉍 BiCl_2 以檢硫酸存在與否。

(4) 造鹽素。將供試品與二氫氧化鈣 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 共同灼熱之後，以稀硫酸溶解其熔塊，加硝酸銀 AgNO_3 以檢之。

(5) 其他元素。將供試品強熱而分解之使之灰化，或以硝酸氧化之，取其殘滓，用通常之定性分析法檢之。

(三) 有機化合物之定量分析。通常有機化合物之定量分析，稱為元素分析 (elementary analysis)。

(1) 碳與氫。置供試品於養氣氣流中，與一氧化銅共熱，則氫被氧化成水，使吸收於二氯化鈣管中；碳被氧化成二氧化碳，使吸收於苛性鉀球中而定量之。

(2) 氮。置供試品於碳酸氣中熱之，使之分解，導所生之淡氣於盛有氫氧化鉀濃液之測氣管，測其體積而定量之。

(3) 造鹽素。將供試品與濃硝酸及硝酸銀共置於閉管中熱之，使之分解，成爲造鹽素化銀，而定量之。

(4) 硫。與造鹽素相同，將供試品氧化成硫酸後，使變爲硫酸鉍而定量之。

(5) 磷。亦用前法使變爲磷酸而定量之。

(6) 氧。氧不能直接由元素分析而定量，通常由一百減去他元素之百分比，以其差表氧之百分比。

(例) 今有含碳氫氮氧四元素之固體化合物，由元素分析之結果，知 (a) 由供試品 0.2102 克得二氧化碳 0.3135 克及水 0.1602 克。又 (b) 由供試品 0.2005 克於攝氏 27 度氣壓 755 耗之下，發生淡氣 42.09 立方糎，試求各元素之組成如何？

(解) 碳之量爲二氧化碳之 $\frac{12}{44}$ ，氫之量爲水之 $\frac{2}{18}$ ，又淡氣一立方糎之重量，

在標準狀況之下，爲 0.0012506 克，故得式如下：

$$\text{C 之 \%} \quad 0.3135 \times \frac{12}{44} \times \frac{100}{0.2102} = 40.68$$

$$\text{H 之 \%} \quad 0.1602 \times \frac{2}{18} \times \frac{100}{0.2102} = 8.47$$

$$\text{N 之 \%} \quad 42.09 \times \frac{273}{273+27} \times \frac{755}{760} \times \frac{100}{0.2005} \times 0.0012506 = 23.73$$

$$(\text{C} + \text{H} + \text{N}) \text{ 之 \%} \quad 40.68 + 8.47 + 23.73 = 72.88$$

$$\therefore \text{O 之 \%} \quad 100 - 72.88 = 27.12$$

(四) 有機化合物化學式之決定。由上述含有諸元素之百分比，可以算出供試品之實驗式如下：

$$\begin{aligned} \text{C, H, N, O 之原子數之比} & \quad \frac{40.68}{12} : \frac{8.47}{1} : \frac{23.73}{14} : \frac{27.12}{16} \\ & = 3.39 : 8.47 : 1.70 : 1.70 \\ & = 2 : 5 : 1 : 1 \end{aligned}$$

故實驗式爲 C_2H_5NO 。分子式爲實驗式之若干 (n) 倍，決定 n 倍之值，通常用微克忒邁爾 (Victor Meyer) 法、冰點法、或沸點法等。

(例) 將上述供試品 0.1600 克溶於 18 克之安息油 C_6H_6 中，得冰點降下 0.74° 。試求其分子量。

(解) 溶媒百克中之溶質之量，爲 $0.16 \times \frac{100}{18}$ 克。今以 ΔT 表對於溶質一克之冰點降下，以 M 表分子量時，

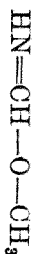
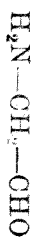
$$\Delta T = 0.74 \div \left(0.16 \times \frac{100}{18} \right) = \frac{0.74 \times 18}{0.16 \times 100}$$

$$\therefore M = \frac{50}{\Delta T} = 50 \times \frac{0.16 \times 100}{0.74 \times 18} = 59$$

然由實驗式知 $C_2H_5NO = 12 \times 2 + 5 + 14 + 16 = 59$

即分子量之測定值，與實驗式之計算值一致，故知其分子式即爲 C_2H_5NO 。

由上述之分子式，知其可能之構造式有如下四種：



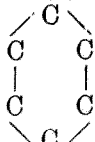
如欲決定供試品之構造式適於何種，須就此化合物之種種化學的性質及物理的性質而檢查之。或將此化合物分解而檢查其生成物，或由其他構造既知之化合物合成與供試品同一之物質，而決定其構造式。

(五) 有機化合物之命名法。有機化合物種類雖多，然研究其構造之後，知其間有井然之系統，故可從其構造式而命以有系統之名。凡碳與氫之化合物，均以火旁表之。其含有氧者，均以酉旁表之。含有硫者，以硫或磺字表之。含有氮者，以氮或硃字表之。母體及表示官能之基中所含碳原子之數，以「若干碳」表之。但在十以內者，以天干之名代之。母體或基之數，以普通數字表之，其位次以亞刺伯數碼表之，附於其肩，或書於其後。其詳於以下各節見之。

(六) 有機化合物之分類。有機化合物由分子中碳素之結合狀態，大別之為二類：

(1) 碳原子互結如鏈而開其兩端者。 $\text{---O---O---O---O---}$ 稱為鏈狀化合物 (chain)

compounds) 又稱爲脂肪族化合物 (aliphatic compounds)。

(2) 碳原子互結如環而閉其兩端者，稱爲環狀化合物 (cyclic compounds)。

簡稱爲環。又稱爲芳香族化合物 (aromatic compounds)。環狀化合物之混有碳以外之原子者，稱爲異環化合物 (heterocyclic compounds)。

第二章 碳之氫化物

碳與氫之化合物稱爲碳氫化物 (hydrocarbons)，簡稱爲烴。烴之數甚多，然規則的可以分爲數系如下：

通式	總名	最簡之化合物名
C_nH_{2n+2}	烷屬	甲烷 CH_4
C_nH_{2n}	烯屬	乙烯 C_2H_4
C_nH_{2n-2}	炔屬	乙炔 C_2H_2
C_nH_{2n-6}	炔屬	炔 C_6H_6
C_nH_{2n-12}	駢炔屬	駢炔 $C_{10}H_8$
C_nH_{2n-18}	參炔屬	參炔 $C_{14}H_{10}$

此外尚有石油系及松系之烴類。

第一節 飽和碳氫化合物

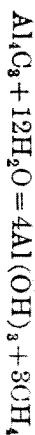
(一) 甲烷 CH_4 甲烷 (methane) 爲無色無臭之氣體，著火則燃。天然燃氣之中約含 90% 之甲烷，煤氣中平均約含 35% 左右。

植物質受細菌作用，常分解而生甲烷。攪拌池沼之泥，常有泡噴出，其中多爲甲烷，故亦稱沼氣 (marsh gas)。又常由煤層裂口噴出，以致煤坑爆發，故又稱坑氣 (fire-damp)。腸中食物受細菌分解所生之氣體，常含過半之甲烷。

實驗室中用無水之醋酸鈉與蘇打石灰之混合物共熱，則得甲烷。



或以三碳化四鋁與水共同煮沸，亦即發生甲烷。



又溶碘甲烷於酒精，使鋅銅偶 (zinc-copper couple, 浸鋅於稀薄硫酸銅製之) 與之作用，則由初生態之氫還元，而生純粹之甲烷。



硝酸、鉻酸等氧化劑對於甲烷幾不作用。濃硫酸、濃鹼液亦不能犯。甲烷與氧氣之混合氣體於 670 度爆發。



燃燒之際，發生多量之熱，故為重要之燃料。甲烷與綠氣之混合物，曝於日光，則爆發的化合，生成氫化氫與碳素，以次置換，生種種甲烷之置換體。



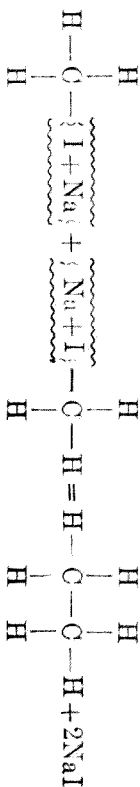
於溴亦然。碘則不直接作用，以碘與氯或溴之置換體作用，則生碘之置換體。

由碳與氫之原子價推之，則甲烷之構造式當如次列。然使果為平面結合，則其二置換體當有

兩種。實際上二氯甲烷祇有一種，故4H非立體的均等結合不可。如以C在四面體之中心，H在其頂點，則可說明。故推定甲烷分子之構造如下圖。

(二) 烷之同族體。由甲烷先製碘甲烷 CHI_3 ，次與金屬鈉（鋅或

銀）等共熱，則得乙烷(ethane) C_2H_6 。



此種合成法，稱為符次合成法(Wurtz' synthesis)。

更以乙烷為原料，再用符次合成法，則得丙烷(propane) C_3H_8 。反覆繼用此法，逐漸可得了烷(butane) C_4H_{10} 、戊烷(pentane) C_5H_{12} ……等。此等碳氫化物，由其製法可知其構造為碳原子互相連結，有如鏈鎖。

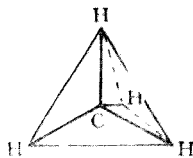


圖1. 甲烷分子之構造



乙烷、丙烷、丁烷……等之分子式，以 CH_2 之差逐漸增加，性質亦逐漸變化。凡碳之化合物，化學性質相類，其組成以 CH_2 之倍數為差者，稱為同族體 (homologue)。同族體之一列，稱為同族列 (homologue series)。

甲烷之同族體，一般有 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 之分子式，碳之結合價飽滿無餘。如此之化合物，稱為飽和化合物 (saturated compounds)。飽和之烴以烷表之。從 n 之數以天干之名冠於其上，其在 10 以上者以數字表之，如 $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ 稱為十六烷 (hexadecane)。烷之同族列稱為烷屬 (alkanes)，亦稱石蠟屬 (paraffins)。

分子式	名稱	融 點	沸 點
CH_4	甲 烷	-184°	-161° 4
C_2H_6	乙 烷	-172° 0	-88° 8
C_3H_8	丙 烷	-189° 9	-44° 5
C_4H_{10}	丁 烷	-135° 0	0° 6
C_5H_{12}	戊 烷	-131° 5	36° 2

因高級之烷爲石蠟故也。

由 C_nH_{2n+2} 減去一個 H 所餘之原子團，即 C_nH_{2n+1} 一總稱烷基 (alkyl) CH_3- ， C_2H_5- ……等各稱甲基 (methyl) 乙烷基 (ethyl) ……略稱甲基、乙基……等。

(三) 石油 (petroleum) 俗稱煤油，產於地中，爲暗黑色可燃之液體，其成分爲種種之碳氫化合物。美國產者以烷族爲主，含有由甲烷至二十七碳烷 $C_{27}H_{56}$ 之碳氫化合物。俄國產者於烷族之外，尙含有環狀碳氫物 C_6H_{12} 及其誘導體。石油之成因，其說不一，大約爲太古動植物埋藏地下，所餘脂肪受壓力分解而成。分餾原油，則得種種物質。

名	稱	主	成	分	沸	點	用	途
石油醚 (petroleum ether)			$C_5H_{12} - C_6H_{14}$		$40^\circ - 70^\circ$		溶媒	
汽油 (gasoline)			$C_6H_{14} - C_7H_{16}$		$70^\circ - 90^\circ$		溶媒	燃料
揮發油 (naphtha)			$C_7H_{16} - C_8H_{18}$		$90^\circ - 120^\circ$		溶媒	燃料
石油燭 (benzine)			$C_8H_{18} - C_{11}H_{20}$		$120^\circ - 150^\circ$		溶媒	燃料
燈用石油 (kerosene)			$C_9H_{20} - C_{17}H_{36}$		$150^\circ - 300^\circ$		燃料	燈用

三百度以上不餾出者留爲重油 (heavy oil) 可製機械油 (lubricating oil) 礦脂 (vaseline) ($C_{10}H_{20}$ — $C_{21}H_{44}$) 石蠟 (paraffin) (C_7H_{14} — $C_{82}H_{166}$) 等。礦脂供膏藥，石蠟供防水紙，絕緣體，蠟燭等之製造。最後留於釜中者，爲黑色固態之瀝青 (pitch)，與炭末相混，可爲燃料；與砂相混，可製人造石。

石油分餾之生成物中，其初以燈油用途最廣。近則汽車飛機之事業異常發達，汽油之需要激增。故工業上於分餾之際，用種種方法，以求多得汽油。將餾出之蒸氣約壓縮至12氣壓，加熱至500度至550度，則沸點較高分子量較大之碳氫化物如燈油重油等分子分裂而得沸點較低之汽油，稱爲石油之破裂 (cracking)。

第二節 不飽和碳氫化物

a. 烯屬

(1) 乙烯 C_2H_4 乙烯 (ethylene) 存於煤氣或天然燃氣之中。其氫化物爲油狀，故俗稱

成油氣 (olefant gas)

酒精與濃硫酸共熱至 180 度，則脫水而得乙烯。



純粹三氧化二鋁 Al_2O_3 爲有力之脫水觸媒，如熱至三百度而導酒精蒸氣於其上，則易得乙烯。

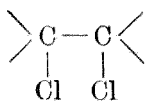
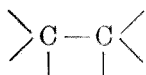
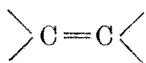
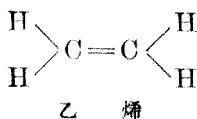
乙烯爲製芥子氣 (mustard gas) 之原料，歐戰時毒氣戰爭甚烈，多量製出。工業的製乙烯之法，各國不同。英國則通酒精於溫磷酸中使之脫水。美國則盛三氧化二鋁於鐵管，熱至四百度，而通酒精蒸氣及水蒸氣於其上。德國則盛三氧化二鋁於銅管，熱至四百度，通酒精蒸氣以製之。

乙烯爲無色而有醚臭之氣體，被熱至四百度，則分解而生甲烷、乙炔等碳氫化合物。點火則舉有

輝之焰而燃。如混有空氣則爆發。然與乙炔不同，不因壓

縮而爆發，故可爲高熱之燃料，較勝於乙炔。

乙烯易與輕氣、綠氣、溴、鹽酸、溴氫酸、次氯酸、硫酸等作用，而生加成物 (addition product)。故乙烯之構造



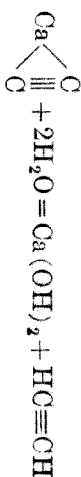
式推定如上。即二個之碳原子各以二重價標 (double bond) 互相結合，未曾飽和，故易展放與他原子結合而成飽和化合物。凡碳原子以二重或以上之價標結合之物質，稱為不飽和化合物 (unsaturated compounds)。

(二) 烯之同族體。較烷屬少 2 氫原子之不飽和碳氫化合物，其有二重結合者，以烯表之，稱為烯屬 (alkenes)，有 C_nH_{2n} 之通式，(s = 1 之烯屬不存) 亦稱成油屬 (olefins)。

b. 炔屬

(1) 乙炔 C_2H_2 。乙炔 (acetylene) 由有機物乾餾之際而生，少量含於煤氣之中。

注水於二碳化鈣，則生乙炔，故俗稱電石氣，因稱二碳化鈣為電石故也。



分子式	名稱	融點	沸點
C_2H_4	乙 烯 (ethylene)	$-169^{\circ}.4$	$-103^{\circ}.8$
C_3H_6	丙 烯 (propylene)	$-185^{\circ}.2$	$-47^{\circ}.0$
C_4H_8	丁 烯 (butylene)	-130°	-18°
C_5H_{10}	戊 烯 (amylene)	-139°	$36^{\circ}.4$

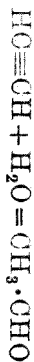
二碳化鈣常含種種雜質，故由此法所得之乙炔，常混有磷硫等化合物（ PH_3 , H_2S , NH_3 ）而有惡臭。故欲得純粹之乙炔，當以消石灰與漂白粉之混合液，重鉻酸鉀之硫酸溶液，或昇汞之稀鹽酸溶液等洗滌之。

乙炔爲無色有毒之氣體，純者略有微臭而已。單獨熱至 780° 度則爆發，如混有空氣，則至 480° 度即行爆發。點火則舉光輝之焰而燃，同時生烟，如使自小孔噴出，則有光而無烟，可供燈用。氧炔焰（oxy-acetylene flame）之溫度（ 2400° 度）高於氫氧焰（ 2000° 度），且有還元性，可熔鐵鋼，供切斷及接合之用。然乙炔達二氣壓以上，即易爆發，故貯藏之前，須先置石綿於筒內，使吸收丙酮，而後送入乙炔使之溶解，則不致危險。

乙炔與金屬作用，能生鹽類，有酸之性質。例如通乙炔於一氯化銅之鹵液，則生赤褐色二碳化二銅（copper acetylide） Cu_2C_2 之沈澱，反應甚敏，可用以檢出乙炔之存否。如通於硝酸銀之鹵液，則生白色二碳化二銀（silver acetylide） Ag_2C_2 之沈澱。此種重金屬鹽類極不穩定，乾燥時稍受刺戟即易爆發。

分子式	名稱	沸點
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	丁二烯 (butadiene)	$-2^{\circ}.6$
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	甲基丁二烯 (methyl butadiene)	34°
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	二甲基丁二烯 (dimethyl butadiene)	$69^{\circ}.6$

乙炔更易與他物化合而生加成物。如以白金海綿為觸媒，則添加氫原子而生乙烯與乙烷。通過於加有銻鹽之水中，則添加一分子之水，而變為乙醛 CH_3CHO 。



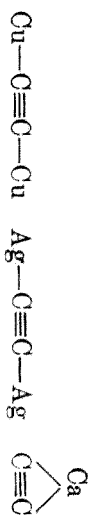
由種種反應，故知乙炔之碳原子以三重價標 (triple bond) 互相結合，其構造如下：



(一) 炔之同族體。較烯屬更少 2 氫

原子之不飽和碳氫化物，其有三重結合者以炔表之，稱為炔屬 (alkynes)，有 $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ 之通式。其中有 CH 之基者，呈酸性作用，而有 $\text{—C}\equiv\text{C—}$ 之構造者則否。故知只有與三價標之碳結合之氫原子具此性質。故乙炔之金屬鹽構造如下：

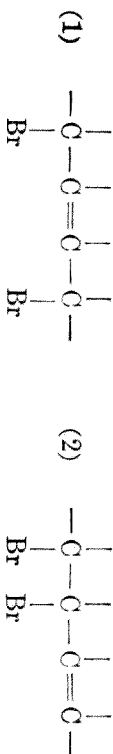
分子式	名稱	融點	沸點
$\text{CH}\equiv\text{CH}$	乙炔 (acetylene)	$-81^{\circ}.8$	$-83^{\circ}.6$
$\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	丙炔 (allylene)	$-104^{\circ}.7$	$-27^{\circ}.5$
C_4H_6	丁炔 (crotonylene)	-130°	$18^{\circ}.5$



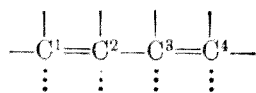
3. 二烯屬

通式為 $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ 之化合物中，其分子有二個之二重價標相結合者，稱為二烯屬 (diolens)。如丙二烯 (propadiene) $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ 是也。此屬物質 (前頁之表) 多為人造橡皮之原料。

丁二烯 (butadiene) 等一般有一 $\begin{array}{c} | & | & | \\ -\text{C} & =\text{C} & -\text{C} & =\text{C}- \\ | & | & | & | \end{array}$ 構造之化合物，如與一分子之溴作加成物時，則生構造式如 (1) 而不生如 (2) 之物質。



據退勒 (Thiele) 氏說明，以為二重結合之原子，其原子價非全部飽和，尚有一部分殘餘 (如次式所示)。中間 (C^2, C^3) 二殘價互相中和，實際所餘者左右 (C^1, C^4) 二殘價而已。故左右二原子易



第三節 環狀碳氫化物

a. 煤之乾餾

太古之植物埋於地中，受高壓徐徐分解，則生煤 (coal)，亦稱石炭。依炭化之程度，大別為泥煤 (peat)、褐煤 (brown coal)、瀝青煤 (bituminous coal)、黑煤 (black coal)、無烟煤 (anthracite) 等。炭化之程度愈進，則灰分水分愈少，而熱量值亦愈大。乾餾黑煤，則得焦煤 (coke)。

煤當乾餾之際，常生複雜之分解。最初餾出者為煤氣 (coal gas) (其成分為 H_2 , CH_4 , CO ,

與他原子結合。此理論稱為殘價說 (theory of residual affinity)。此種現象，僅於左右二重結合而中隔一位如上式時生之。此種結合稱為共軛二重結合 (conjugated double union)。

煤之成分及熱量值表

	泥	煤褐	煤黑	煤無煙	煤焦	煤
碳分	60	70	80-83	94	96	
灰分	8-12	8-30	1-15	1.5-10	3-11	
水分	15-20	-	-	-	-	
熱量值	$4-5 \times 10^3$	$4-6 \times 10^3$	$65-77 \times 10^2$	$75-85 \times 10^2$	$76-81 \times 10^2$	

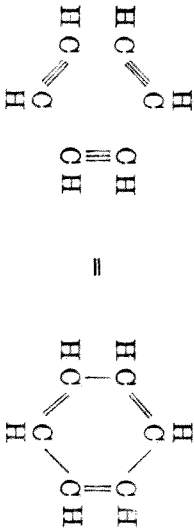
N_2 , C_2H_4 , C_2H_2 , CO_2 , O_2 等) 由消石灰、硫酸鐵及鋸屑等所成之淨塊精製之(除去 H_2S , HCN 等)以供使用。

精製煤氣之際，將液化或溶解於水之部分靜置之，則分兩層。上層為煤氣液 (Gas liquor) 呈黃色，有不快之臭氣，主成分為鹵精及其鹽類。下層為煤焦油 (Coal tar)。殘留者為焦煤，含有灰分。煤焦油為黑色油狀之液體，不溶於水，有不快之臭氣，含有多數之有機化合物。十九世紀中葉以前，視為廢物，窮於處置，今則成為工業上重要之原料。分餾之，得如下之部分：

馏出温度	馏出物	重要成分
170° 以下	輕油	炔 甲炔
170°—230°	中油	石炭酸 焦油腦
230°—270°	重油	焦油腦 甲炔醇 駢炔醇等
270°	綠油	綠油腦 石蠟
殘部	瀝青	(供假漆、土瀝青等之製造)

b. 炔屬

(1) 炔 C_6H_6 。通乙炔於熱管中，則三分子互相結合而生炔 (benzene)。其分子間結合之關係，推定如下：



凡物質數分子自相結合而成他物質之反應，稱爲聚合 (polymerization)。凡實驗式相同而性質不同之物質，稱爲聚合體 (polymer)，亦稱異量體。

分餾煤焦油之際，在 176 度以下餾出之輕油中，以焗爲主成分，工業上由此製之。然由煤焦油分餾所得之焗，常混有含硫之碳氫化合物 (C₆H₅S)，常用濃硫酸洗滌，或冷之使先結冰除去，而後得純粹之焗。

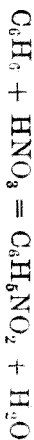
焗俗稱安息油，爲無色而有特臭之液體，甚易引火，舉有輝之焰而燃，生煤烟。不溶於水，能溶脂肪樹脂等，故可作溶媒，供乾燥、洗濯等用。又爲重要化合物之原料。

焗甚穩定，不受一切氧化劑及還元劑之作用。與綠氣及溴反應，則生置換體。

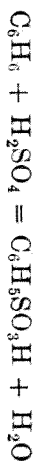


— 焗油

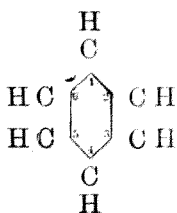
與稀硝酸不生反應，遇濃硝酸則生硝基焗 (nitrobenzene) C₆H₅NO₂。



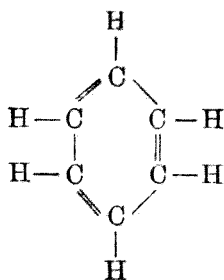
與濃硫酸共熱，則生烱磺酸 (benzenesulphonic acid) $C_6H_5SO_3H$ 。



(二) 烱之構造。由烱之化學性質，知其分子甚為穩定，而碳原子之結合尤固，幾不能使之分離。更就其置換體研究，實際上一氫原子之置換體，祇有一種。故六個之氫原子同格，各與一碳原子結合。由此推之，其分子之構造，六碳原子非對稱的，形成正六角形之核心（如左）不可。此核稱為烱核 (benzene nucleus)。



便宜上於烱核之各位置（六角形之頂點）附以序數，則理論上可能置換之位置如次表，與實際上所發見各置換體之種數相一致。



被置換之 氫原子 數	換原 子數	實際上 可置換之 種類數	理論上可置換之位置
1	1	1	
2	3	3	
3	3	3	
4	3	3	
5	1	1	
6	1	1	

然碳爲四價元素，故刻庫勒 (Kekulé) 提出焈之構造式如上。此式可以說明乙炔聚合之關係。然亦有缺點，因焈之性質與不飽和化合物懸殊。且此式容許二重結合存在，則理論上 1·2 與 1·6 不能具有相同之關係，與事實不符。故學者間提出種種假說以資補正。



對角線式
(克勞斯)
Claus



中心式
(阿姆斯特朗及拜耳)
Armstrong and Baeyer



角柱式
(雷登堡)
Ladenburg



共軛式
(退勒)
Thiele

其中以中心式與共軛式較有勢力，然迄未能確定。(共軛式所導之分子屈折數與實測數一致，較勝於中心式。)

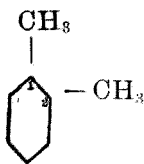


共軛二重
結合之變化

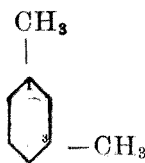
(三) 焗之同族體。焗之氫原子爲烷基所置換時，則生同族體。最簡者爲甲焗 (toluene) $C_6H_5CH_3$ ，分餾煤焦油之際，與焗相伴而生。甲焗之性質與焗相似，以濃硫酸與濃硝酸之液處理，

則得 2·4·6 三硝基甲烴 (trinitro-toluene) (T. N. T.) 爲歐戰時著名之劇烈炸藥。

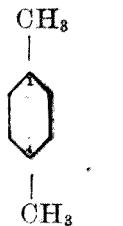
二甲烴 (xylene) $C_6H_4(CH_3)_2$ 則有三種，由置換位置之關係，各以 1·2, 1·3, 1·4 等字冠於其前表



1·2 二甲烴
沸點 142°



1·3 二甲烴
沸點 139°

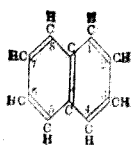


1·4 二甲烴
沸點 188°

之，或以鄰位 (ortho-)、間位 (meta-)、對位 (para-) 等字區別之亦可。凡分子式相同而性質不同之物質，稱爲異性體 (isomer)。二甲烴之異性體，沸點相差不遠，不能以蒸餾法分離之。如以硫酸處理，則對位者不生變化，先行分出。鄰位間位者成爲磺酸。又使變爲鈉鹽，用結晶法分離，則鄰位者先行析出。

c. 縮烴屬

(一) 駢烴 $C_{10}H_8$ 。由分餾煤焦油所得之中油冷凝之，則結晶而析出駢烴 (naphthalene)，亦稱焦油腦。爲無色板狀而易揮發之結晶，有特殊之臭氣。點火則放有光輝而多煤煙之焰而燃。不



萘

溶於水，而溶於普通有機溶媒。易昇華，即在常溫亦常揮發。殺菌之力甚強，故用為防蟲防腐劑。工業上為製造藍靛及其他染料之原料。

駢焔之構造，由兩焔核相駢而成，其式如上。

(II) 參焔 $C_{14}H_{10}$ 。分餾煤焦油最後所得之綠油存有大量之參焔 (anthracene)，亦稱綠

油腦，由蒸餾法精製之。參焔為無色結晶，發青色螢光。不溶於水，亦難溶於醇醚，但溶於熱焔為製造茜素 (alizarine) 及其他染料之原料。

(III) 疊焔 ($C_{14}H_{10}$)。疊焔 (phenanthrene) 與參焔等共存於綠油之中，以二硫化碳處

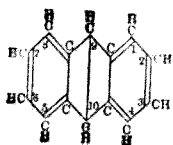
理之，則疊焔溶解，蒸發溶媒之後，混苛性鈉蒸餾，則疊焔分離而出。疊焔為無色而有光輝之結晶，不

溶於水。參焔

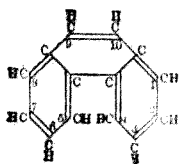
與疊焔為異

性體，其構造

如下：



參焔



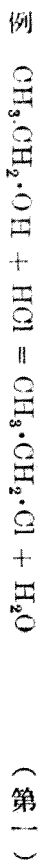
疊焔

如駢烴、參烴、疊烴等由二個以上之烴核縮合(Condensation)而成之物質，稱爲縮合碳環化合物(Condensed carbocyclic compounds)，略稱縮烴。

第三章 造鹽元素之置換體

造鹽元素能與飽和碳氫化物之氫原子置換而生種種置換體 (substitution)。其置換之位置，在鏈端者，稱爲第一置換體 (primary substitution)；在鏈間者，稱爲第二置換體 (secondary substitution)；在側鏈 (side chain) 者，稱爲第三置換體 (tertiary substitution)。

製法有種種。通常以造鹽素化氫於脫水劑存在之際與第一醇 (見第三十七頁) 作用，則生第一置換體。

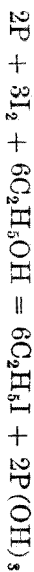


以造鹽素化氫與不飽和碳氫化物作用，則生第二或第三置換體。



故可利用以製有機化合物。

(一) 碘乙烷 C_2H_5I 。逐漸加少量之碘 (65 克) 於酒精 (25 克) 及無定形磷 (5 克) 之混合物, 於湯浴上蒸餾, 則生碘乙烷 (ethyl iodide)。

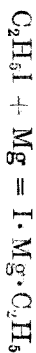


如用甲醇 CH_3OH 以代酒精, 則得碘甲烷 (methyl iodide) CH_3I 。碘甲烷與碘乙烷等俱為液體, 有機化學上用以合成種種化合物。其主要之反應如下:

(1) 符次反應。碘乙烷與鈉共熱, 則生碳氫化物, 稱為符次反應 (Wurtz reaction)。

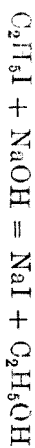


(2) 格里拿特試劑。加鎂於碘乙烷之醚溶液, 則溶解而生碘乙鎂 (magnesium ethyl iodide) $I \cdot Mg \cdot C_2H_5$ 。

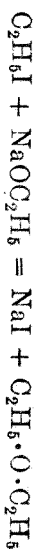


稱爲格里拿特試劑 (Grignard reagent) 合成反應上應用甚廣。

(3) 對於金屬化合物之反應：

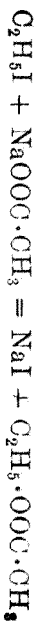


乙 醇



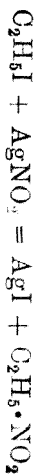
乙 醇 鈉

二 乙 醚



乙 酸 鈉

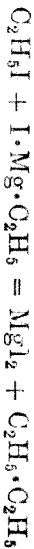
乙 酸 乙 酯



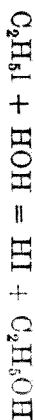
硝 基 乙 烷



腈 乙 烷



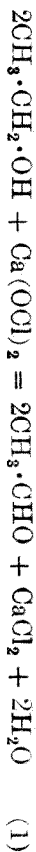
(4) 與水作用則生醇：



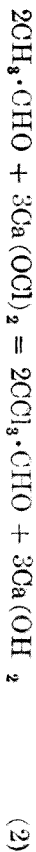
(5) 與醇性氫氧化鉀或石灰共熱，則生不飽和物質：



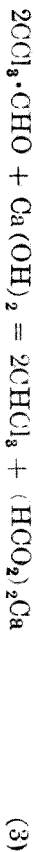
(二) 三氯甲烷 $CHCl_3$ 加漂白粉 (1300 量) 及水於酒精 (100 量) 蒸餾之，則得三氯甲烷 (chloroform)。其反應分三段如下：



漂白粉 乙 醛



三氯乙醛



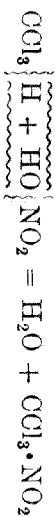
三氯甲烷 甲酸鈣

如以丙酮代醇，亦可得三氯甲烷。凡有 $CH_3 \cdot CO$ 原子團之化合物，由漂白粉作用，則生三氯甲烷。三氯甲烷為易流動之無色液體，易揮發，其蒸氣有特臭，可作麻醉劑，故俗稱迷蒙精。遇火不燃，

爲橡皮、脂油等之重要溶媒。

加醇性氫氧化鉀於三氯甲烷之稀薄溶液，更加旋油 $C_{17}H_{35}NH_2$ 一滴熱之，則生極臭之碳氮基倫 (phenyl carblyamine) $CN \cdot C_6H_5$ ，稱爲碳硃反應 (carblyamine reaction)，可以供檢出三氯甲烷之用。(醇中含有五分之一之三氯甲烷，即能知之。)

以濃硝酸與三氯甲烷作用，則生硝基三氯甲烷 (chloropierin) $CCl_3 \cdot NO_2$ 。



有劇毒，催淚之作用甚強，歐戰時爲有力毒氣之一。又可供穀倉殺蟲之用。

(三) 三碘甲烷 CHI_3 。加碘與酒精於炭酸鈉之水溶液，熱至七十度，則得黃色六角板狀之三碘甲烷 (iodoform)，俗稱黃碘。有特臭，不溶於水而溶於酒精。有強殺菌性，可爲防腐劑。

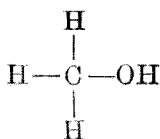
(四) 四氯化碳 CCl_4 。以五氯化銻爲觸媒，通綠氣於二硫化碳之中，則得四氯化碳 (carbon tetrachloride)。



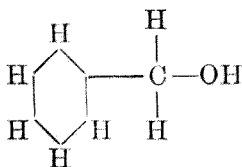
此物爲良好之溶媒，可用以浸出油脂。又因其爲不燃性，故可用爲輕便消火之液體。

第四章 醇

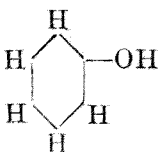
凡碳氫化物之氫爲氫氧基所置換而生之物質，在鏈上者總稱爲醇 (alcohol)，在燐核上者特稱燐醇 (phenol)。



甲 醇



燐 甲 醇

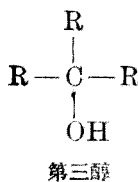
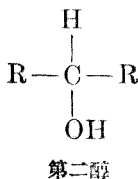
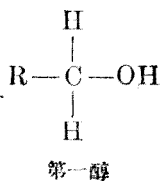


燐 醇

又從氫氧基之數，稱爲一價二價等。一價之醇，氫氧基在鏈端者稱第一醇 (primary alcohol)，在鏈間者稱第二醇 (secondary alcohol)，在側鏈者稱第三醇 (tertiary alcohol)。

第一節 鏈醇屬

a. 一價醇

R 表 $\text{C}_r\text{H}_{2r+1}$ 基

(1) 木醇 CH_3OH 一稱木精 (wood spirit) 由木材乾餾得之。乾餾木材之法 (圖 2)

以鐵貨車 A 貯木材送入大鐵甑 B 中，自外部 F 加熱乾餾，則得約 30% 之木炭。揮發分由 C 入於冷凝器 D 中，大部分液化，稱為木焦油 (wood tar)。由溶解於水之部分，可得醋酸、木精、木酮等。不溶之部分更分餾之，可得松脂油之代用品、蒸木油 (Creosote)、石蠟等質。不液化之氣復導於爐 F 以供燃燒。木材乾餾之生成物如次：

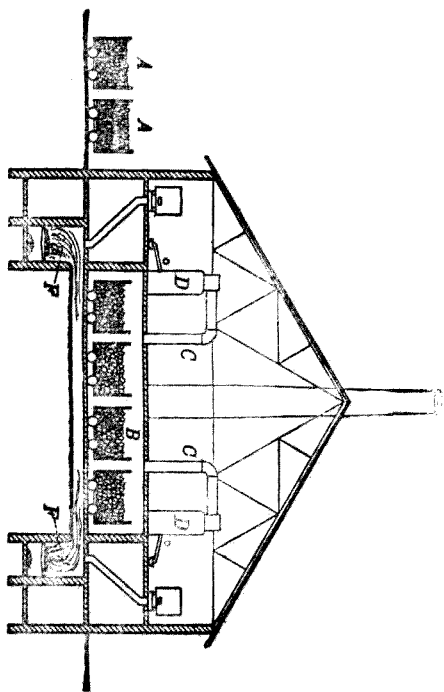


圖 2. 木 材 乾 餾

- (1) 木燃氣。 含輕氣、甲烷、乙烷、乙烯、乙炔、一氧化碳、二氧化碳等。
- (2) 木醋酸。 含木醇 (1-2%)、醋酸 (10%)、木酮 (0.5%) 等。
- (3) 木焦油 含有石蠟、駢烯、石炭酸、烯醇甲醚 (guaiacol) $C_6H_4(OH)OCH_3$ 等。

(4) 木炭。含有碳素、碳酸鉀等。

木材乾餾之際，加石灰乳於所得之木醋酸 (pyroligneous acid) 中和後蒸餾之，則得油液，更加二氯化鈣，則木醇與二氯化鈣結合而成結晶 $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ ，與木酮分離。以水分解之，再行蒸餾，則得木醇。

木醇學名稱爲甲醇 (methyl alcohol)。近時工業上多用一氧化碳(1容)與輕氣(2容)之混合氣體，壓縮至 50—100 氣壓，導於加熱至 200°C — 250°C 之觸媒(鐵及鋅粉)室，則生甲醇。

甲醇之沸點 67.4°C ，爲無色液體，有臭氣，飲之則刺戟眼之神經而致盲，40 克即足致死。可用爲製蟻醛液之原料及假漆之溶媒。

(二) 酒精 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 。學名稱爲乙醇 (ethyl alcohol) 爲酒類之主成分，故俗稱酒精 (spirit of wine) 亦單稱醇 (alcohol)，通常由發酵法製之。以糖蜜爲原料者，直接使與酵母作用；以澱粉爲原料者，先用麥芽使變爲糖類；以木材爲原料者，先用酸使分解爲糖類而後加酵母使生酒精發酵。工業上多用馬鈴薯、甘藷等爲原料。製酒則以穀類或果汁爲原料。

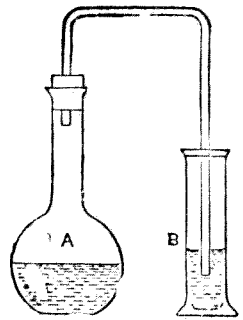


圖3. 酒精發酵

酒精發酵之實驗

以葡萄糖或蔗糖5%溶液盛於燒瓶A，加釀母菌，裝置如圖3。又盛石灰水於圓筒B，使管端浸於水內，放置溫處（約20度）。少頃則發泡而生碳酸氣，由石灰水生白濁知之。

凡由微生物之媒介所生有機物之分解，稱為發酵(fermentation)。

市販之酒精均含有多少水分。如投無色之無水硫酸銅於酒精而變為藍色，或投二氯化鈣而發生氣體（乙炔），或加高錳酸鉀之結晶而呈紫紅色時，均為含有水分之證。如含有多量之水時，以無水之碳酸鉀使之飽和以分離其液，則得91%之乙醇。次加生石灰放置一夜，則可得99.5%之乙醇。欲使完全脫水，當加金屬鈣放置之，而後蒸餾。

醇為無色液體，有愉快之香氣，飲之則醉。零度時比重0.8062，沸點78.3，冷至-110，亦不凝結，故可用以製溫度計。溶於水及有機溶媒。在鹼性溶液與碘作用，則生三碘甲烷，可以檢驗酒精。

(水 200 分中如有乙醇 1 分，即可檢出，可與甲醇區別。) 其化學性質皆歸於氫氧基所致：

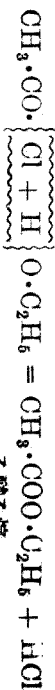
(1) 與水之性質類似，即與金屬鈉(鉀)等作用，則發輕氣而生乙醇鈉 (sodium ethyl alcoholate)。此種物質，可視為醇之鹽類，一般稱為醇鹽 (alcoholate)。



與三氯化磷或五氯化磷作用，則 OH 基為 Cl 所置換，而得氯乙烷。



與氯化乙醚 $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{Cl}$ 作用則生鹽。



乙醚乙鹽

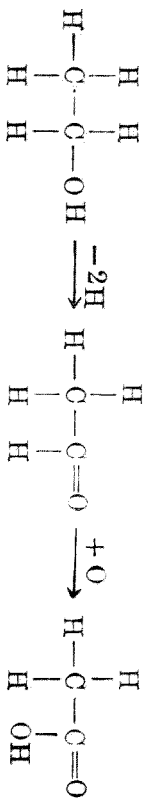
(2) 與鹼之性質類似，即與酸作用則生鹽。



又與碘氨酸、溴氨酸之濃溶液易作用而生碘乙烷、溴乙烷。鹽酸則須加脫水劑 (如 ZnCl_2) 始能

作用。硫酸、硝酸等則生硫酸氫乙烷(ethyl hydrogen sulphate) $C_2H_5HSO_4$ 、硝酸乙烷(ethyl nitrate) $C_2H_5NO_3$ 等。

(3) 與氧化劑作用，則與氧結合之碳原子逐漸被氧化，終成醋酸。



(三) 雜醇油。蒸餾穀類所製之酒，則酒精與水照常餾出，而餘黏稠性之液體，有不快之臭氣，稱為雜醇油(fusel oil)。酒中含此較多者，飲之頭痛欲嘔。

雜醇油含有多量之戊醇(amyly alcohol) $C_5H_{11}OH$ 、丁醇(butyl alcohol) C_4H_9OH 及少量之丙醇(propyl alcohol) C_3H_7OH 。戊醇有不快之臭，雜醇油之所以有毒性，即基於此。

b. 多價醇

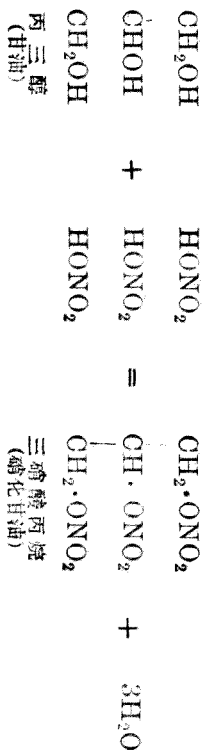
(1) 乙二醇 $CH_2(OH) \cdot CH_2(OH)$ 。乙二醇(glycol) 為稍黏稠之液體，易溶於水，有微

甘，可為甘油之代用品。

(11) 甘油 $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ 甘油 (glycerin) 天然與脂肪酸結合成油脂而存在。為製肥皂之副產物。又以石灰水、過熱蒸氣、稀硫酸等使油脂加水分解，則不溶於水之脂肪酸分離，蒸餾其水溶液，則得甘油。

甘油學名丙三醇 (propanetriol)，為無色黏稠液體，有甘味，吸溼性極大，故混於烟草軟膏化糖液中以為保溼劑，又可供炸藥、醫藥等用。

徐徐注入甘油於常保 $10^\circ - 25^\circ$ 溫度之濃硫酸及濃硝酸之混合溶液，俟分層後，取上層液以鹼水及水洗之，則得硝化甘油 (nitroglycerin) $\text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_2)_3$ 。



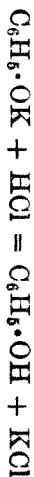
硝化甘油受打擊則猛烈爆發，可為炸藥，不能單獨藏置。

1867年諾貝爾(Alfred Nobel)以硅藻土(tripoli) 25%吸收硝化甘油75%而製甘油炸藥。今日則以紙漿、澱粉、鋸屑等(15%)吸收之，混以硝酸鈉、硝酸銨(52%)，裝於紙筒，以石蠟封之，而供使用。

第二節 煨醇屬

a: 一價煨醇

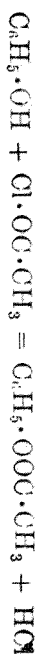
(1) 石炭酸 $C_6H_5 \cdot OH$ 石炭酸(carbolic acid) 學名煨醇(phenol)，與焦油腦相混存於煤焦油蒸餾所得之中油中。故加鹼類於中油，使變為煨醇鹽類，濾去不溶性之焦油腦，加硫酸於濾液，則石炭酸遊離。工業上將煨磺酸與苛性鹼熔融，則生煨醇鹼鹽，加酸使煨醇遊離。



石炭酸爲無色針狀之結晶，融點 42.5 度，沸點 182.9 度，有特臭，溶於少量之水而成液狀，水亦略溶於石炭酸中。腐蝕性甚強，普通以 3% 之溶液，供消毒用，又爲染料及爆藥原料。加三氯化鐵溶液於石炭酸之水溶液，則呈紫色。

N/10	解離之 %
HCl	99)
CH ₃ ·COOH	1.3
H ₂ CO ₃	0.174
C ₆ H ₅ OH	0.0037

石炭酸爲極弱之酸，其鹽類稱爲酚鹽 (phenolate)。蓋酚基帶陰性，故氫氧基之氫呈酸性作用。此種性質與鏈醇迥異，因烷基帶陽性故也。又因含有氫氧基，故亦有醇之性質，與氯化醴或無水酸作用則生醴。

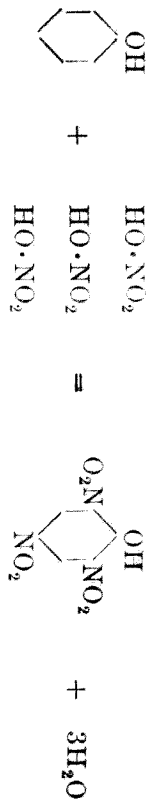


氯化乙醴

乙醴

然與磷之氯化物作用，則氫氧基不爲氯所置換。

溶石炭酸於濃硫酸（脫水劑）中，而後逐漸注加濃硝酸，則得苦味酸 (picric acid) C₆H₂(OH)(NO₂)₃，學名 2·4·6 三硝基酚 (2·4·6 trinitrophenol)。



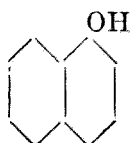
此物為黃色結晶，溶解於水，能直接將絲、羊毛等動物性纖維染為黃色。爆發性極強，可為炸藥，又與他藥相混，可製無烟火藥。

(二) 甲烱醇 $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}$ 甲烱醇 (creosol) 有三種異性體，性質均與石炭酸相似，由重油取之。其石烱溶液（稱為 lysol）及樹脂石烱溶液（稱為 cresolin）俱供消毒之用。2·4·6 三硝基甲烱醇 (trinitro-m-creosol) 亦可供炸藥之用。

(三) 駢烱醇 $\text{O}_{10}\text{H}_7\text{OH}$ 駢烱醇 (naphthol) 有二種異性體，均由相當之駢烱磺酸 (naphthol monosulphonic acid) $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3\text{H}$ 與鹼熔融而製之，為染料之原料。

甲烱醇之異性體

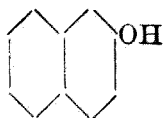
	融 點	沸 點
1·2	30°.1	190°.8
1·3	10°	202°.8
1·4	34°.8	201°.1



α 駢烴醇

融點 96°

沸點 280°



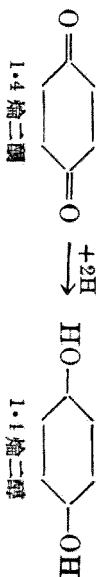
β 駢烴醇

融點 122°

沸點 286°

b. 多價環醇

(一) 烴二醇 $C_6H_4(OH)_2$ 。烴二醇之異性體亦有三種，以 1.4 之位置最為重要，稱為 1.4 烴二醇 (hydroquinone) 由 1.4 烴二酮 (quinone) 還元而製之。

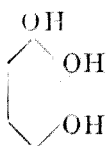


為無色針狀之結晶，易溶於水，易氧化而為 1.4 烴二酮，即有還元性，故用為照相之現像劑。

烴二醇之異性體

	融 點	沸 點
1.2	104°	245°
1.3	118°	276°
1.4	169°	-

(二) 焦性沒食子酸 $C_6H_3(OH)_3$



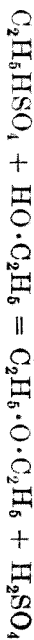
將沒食子酸 (gallic acid) C_6H_2-

$(OH)_3 \cdot CO_2H$ 加熱，則得無色針狀之結晶，即焦性沒食子酸 (pyrogallol)。易溶於水，還元性更強，故用為現像液。其鹼性溶液能迅速吸收養氣，變為黑褐色，故可供養氣定量之用。

第五章 醚

凡醇中與氧結合之氫，為碳氫基置換而生之物質，總稱為醚(ethers)。故醚可視為醇二分子之縮水物。

二乙醚 $C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$ 在 $130^\circ - 140^\circ$ 加濃硫酸於乙醇而蒸餾之，則得二乙醚 (ethyl ether) 通常單稱為醚(ether)。其時反應分為兩段：



故理論上由少量之硫酸，可使無限之醇，盡變為醚。實際上因反應之結果，硫酸被所生之水稀釋，及其他變化，仍非繼續加入不可。又通酒精蒸氣於熱至 $240^\circ - 260^\circ$ 之三氧化二鋁 Al_2O_3 之上，亦易製之。

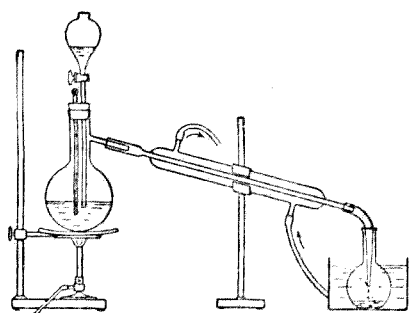


圖 4. 製 醚

醚之沸點 34.5 度，比重 0.719 ，為極易揮發之液體，其蒸氣重於空氣，極易引火，與空氣之混合氣體，著火則爆發。與水相溶之量極微，分為兩層。難溶於食鹽水中。

善能溶解有機物，故為溶媒，可用以抽取脂肪及其他有機物。又因易致揮發，故用以降低溫度。吸入其蒸氣，則失知覺，外科術上用為麻醉劑。

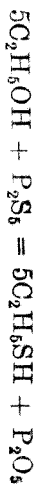
第六章 硫之化合物

硫與氧同族，其化合價亦同，故在有機化合物中，常有與氧相當之化合物。

第一節 硫醇

凡有 $C_nH_{2n+1}SH$ 之通式之化合物，稱爲硫醇 (mercaptane)，與醇相當。

乙硫醇 C_2H_5SH 加五硫化二磷於酒精共熱，則得乙硫醇 (ethyl mercaptane) 單稱硫醇 (mercaptane)。



爲沸點 34.7 度之液體，有惡臭。

通氯化氫於乙硫醇及木酮之混合物，更以高錳酸鉀氧化之，則得蘇福那爾 (sulphonol)

$(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot (\text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ 爲一種催眠藥。

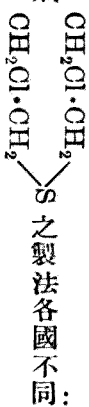
第二節 硫醚

凡有 $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}\text{SC}_n\text{H}_{2n+1}$ 之通式之化合物，稱爲硫醚 (thio-ether) 與醚相當。

二乙硫醚 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ 二乙硫醚 (ethyl sulphide) 通常單稱硫醚 (thio-ether) 亦有惡臭。

其二氯原子之置換體，稱爲芥子氣 (mustard gas) 亦稱 yperite 歐戰時爲著名之毒氣。

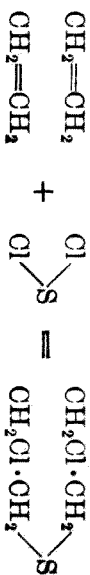
芥子氣



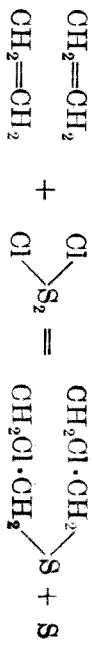
德國法



法國法



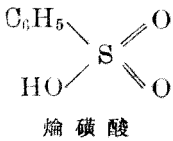
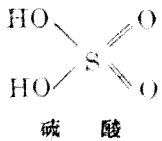
英美法



芥子氣通過細胞膜入細胞內徐徐分解，生氯化氫而呈毒性。

第三節 磺酸

凡有—SO₃H基之化合物，稱為磺酸(sulphonic acid)。將硫醚氧化則生磺酸，又由碘之烷屬置換體與亞硫酸鹽作用製之。



烱磺酸 C₆H₅·SO₃H。以濃硫酸或發烟硫酸與

烱作用，則生烱磺酸 (benzenesulphonic acid) 為無色

潮解性之結晶，易溶於水及酒精，為製石炭酸之原料。

凡烱核中之氫為磺基所置換而生之磺酸，概為無

色結晶之固體。故難溶於水之有機物，如使化爲磺酸，則得可溶性之物質。此種作用，稱爲磺酸化 (sulphonation)。在色素化學上有重大之意義。磺酸最重要之反應爲與鹼熔融，則磺酸基爲氫氧基所置換而生醇。



又與腈化鉀強熱，則生腈化物。



第七章 氮之化合物

第一節 烴鹵

	通式	例
第一鹵	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array}$	$\text{NH}_2(\text{CH}_3)$
第二鹵	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{R} \\ \text{H} \end{array}$	$\text{NH}(\text{CH}_3)_2$
第三鹵	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{R} \\ \text{R} \end{array}$	$\text{N}(\text{CH}_3)_3$
第四鹽基	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{R} \\ \text{R} \\ \text{OH} \end{array}$	$\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$

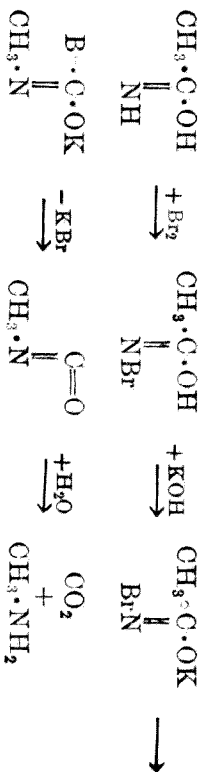
鹵精 NH_2 之氮原子為碳氫基置換所生之物質，總稱烴鹵 (amine)，略稱為鹵。從烴基之數，稱為第一鹵 (primary amine)、第二鹵 (secondary amine)、第三鹵 (tertiary amine)，而由氫氧化銨所誘導者，則稱為第四鹵根鹽基 (quaternary ammonium base)。性質與鹵精相似，低級者為可燃性之氣體，有腥臭，可溶於水而生氫氧化物，呈鹼性，與酸化合則生鹽，為重要之有機鹽基。

氫氧化四甲銨 (tetramethyl ammonium)

hydroxide)之鹽基性,較苛性鉀更強。

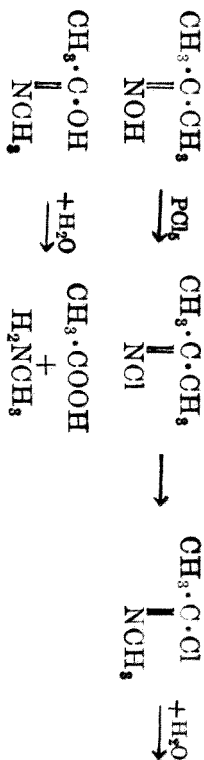
(1) 甲鹵 $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$ 。今以甲鹵 (methyl amine) 為代表,述第一鹵之一般製法及性質。

(1) 霍夫門轉位。使溴與氫氧化鉀溶液與乙醯鹵 $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ 作用,則由下列反應,生分子內變位而分解,其結果得純粹之甲鹵。



此種轉位稱為霍夫門轉位 (Hofmann's rearrangement)。

(2) 別克門轉位。使五氯化磷與 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} : \text{N} \cdot \text{OH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 作用,則生分子內轉位,以水處理之,則得甲鹵。



此種轉位稱為別克門轉位 (Beckmann's rearrangement)。

(3) 碳硃反應。加甲硃於酒精性苛性鉀溶液中，使與三氯甲烷作用，則得如下之反應而發生惡臭。



此種反應稱為碳硃反應 (carbylamine reaction)，可以檢出三氯甲烷（參照35頁）及第一硃。

(二) 煥硃 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$ 。將硝基煥還元，則得煥硃 (aniline)。實驗室用錫與鹽酸為還元劑；工業上則用鐵屑與鹽酸代之。

煥硃為無色油狀液體，有毒，於 -6.2 度融解， 184.4 度沸騰，遇光及空氣則變為紅褐色。與脂

肪族礳類比較，鹽基性甚弱。幾不溶於水，善溶於酸而成鹽。其鹽酸鹽 $C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot HCl$ 爲可溶性白色之結晶。如加冰醋酸則得礳化乙醯 (acetanilide) $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ ，用爲解熱劑。礳最重要之用途爲製造染料之原料，故稱生色精，又稱靛油。

第二節 硝基化合物

(1) 硝基乙烷 $C_2H_5 \cdot NO_2$ 以亞硝酸銀與碘乙烷作用，則生同有 $C_2H_5 \cdot NO_2$ 分子式之兩種化合物。

(1) 亞硝酸乙烷 $CH_3 \cdot CH_2 \cdot O \cdot NO$ 沸點 17 度。

(2) 硝基乙烷 $CH_3 \cdot CH_2 \cdot NO_2$ 沸點 113—114 度。

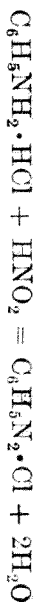
硝基乙烷 (nitroethane) 爲無色液體，有芳香，還元之則生乙礳。

(11) 硝基燐 $C_6H_5 \cdot NO_2$ 盛燐於鋼製圓筒，將硝酸 105 分與硫酸 160 分相混攪拌加之，其初保 25 度以下之溫度，終使昇至 70—80 度。取上層之反應生成物以水洗後，行水蒸氣蒸餾，則

得硝基烴 (nitrobenzene)。硝基烴爲淡黃色油狀液體，有類似苦扁桃油之香氣，極淡之水溶液有甘味，其蒸氣有毒，然可用爲香料。其主要用途供葎油之製造。

第三節 重氮化合物

加亞硝酸鈉於放冷之鹽酸烴硃之鹽酸性溶液，則與所生之亞硝酸相作用，而生氯化重氮烴 (phenyl diazonium chloride)

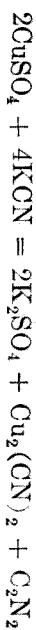


分子中有二氮原子連結之化合物，總稱爲重氮化合物 (diazo compounds)。使硃類變爲重氮類之作用，稱爲重氮化 (diazotise)。

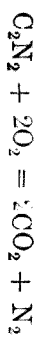
重氮化合物多爲無色之結晶，可溶於水，難溶於酒精。極不穩定，在溼空氣中即行分解。乾燥者遇打擊或熱則爆發，用時須十分慎重。對於有機物之合成及染料之製造上，至爲重要。

第四節 腈 腈酸

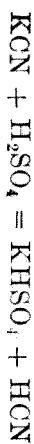
(一) 腈氣 C_2N_2 。將硫酸銅與腈化鉀之混合溶液共熱，則發生腈氣 (cyanogen gas)。



腈氣爲無色而有劇毒之氣體，有特殊臭氣。點火則舉外緣紫色之焰而燃，生淡氣及二氧化碳。

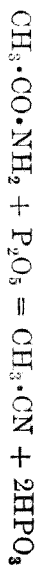


(二) 腈化氫 HCN 。將腈化鉀與稀硫酸共同蒸餾，則得腈化氫 (hydrogen cyanide)。



腈化氫爲無色之液體，於26度沸騰，零下14度凝固。有特臭及劇毒。點火則燃。善溶於水，呈酸性反應，爲極弱之酸，亦稱腈氫酸 (hydrocyanic acid)。其鹽類之水溶液，呈鹼性反應。腈化鉀 (potassium cyanide) KCN 、腈化鈉 (sodium cyanide) $NaCN$ 等在工業上均爲重要之物品。腈化氫及腈化鉀易與金屬生錯鹽。

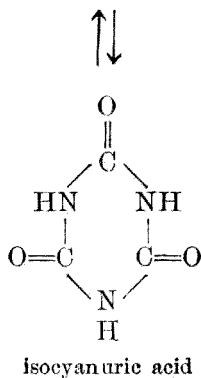
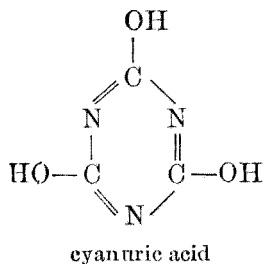
(三) 腈甲烷 $\text{CH}_3 \cdot \text{CN}$ 腈甲烷 (methyl cyanide) 爲沸點 81 度之液體。將乙醯硃與五氧化二磷共熱脫水而製之。



腈甲烷與甲碳硃 (methyl carblyamine) 爲異性體，其構造如下：



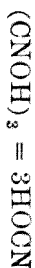
(四) 脲酸 $\text{HO} \cdot \text{C} \equiv \text{N}$ 或 $\text{H} \cdot \text{N} = \text{C} = \text{O}$ 將尿素熱至高溫，則得三聚脲酸 (cyanuric acid) $(\text{CNOH})_3$ 。



三聚脲酸之構造



爲三鹽基性之酸。加熱則生腈酸 (cyanic acid)。



腈酸爲強酸性液體，僅於零度以下穩定，故所生氣體須充分冷之，零度以上則聚合。遇酸分解爲矽精及炭酸氣。

(五) 雷酸 $\text{C} \parallel \text{NOH}$ 。雷酸 (fulminic acid) 爲揮發性液體，有劇毒及臭。於酒精存在時使硝酸與水銀作用，則得雷酸銻鹽，稱爲雷汞 (fulminating mercury) $(\text{CNO})_2\text{Hg}$ 。遇打擊則爆發，可爲炸藥。

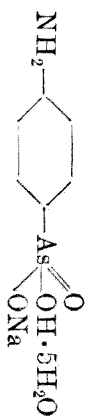
第八章 磷砷之化合物

磷、砷均與氮同族，故常生與氮相當之有機化合物。磷化氫 PH_3 之氫為烴基所置換之化合物，稱為鏗磷 (phosphine)。砷化氫 AsH_3 之氫為烴基所置換之化合物，稱為鏗砷 (arsine)。皆有極惡之臭氣。

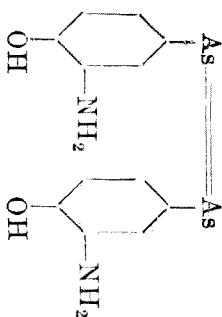
(一) 雙二甲砷 $(\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{As}(\text{CH}_3)_2$ 。將砷酐與醋酸鉀之混合物蒸餾之，則得惡臭有毒之液體，稱為氧化雙二甲砷 (cacodyl oxide) $(\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{O}-\text{As}(\text{CH}_3)_2$ 。以鹽酸處理之，更與鋅共熱於碳酸氣氣流之中，則得雙二甲砷 (cacodyl)。

(二) 「阿托格西爾」與「洒佛散」。砷之有機化合物在醫藥上多為極有價值之物質。最初認為極有效力者，當以「阿托格西爾」(atopyl) 為嚆矢，為睡眠病及梅毒之特效藥。其後德人哀爾力喜 (Ehrlich) 氏因欲得更有力而無害之梅毒藥，與柏泰因姆 (Bertheim) 及日人泰

佐八郎氏等協力研究，終於第 606 次之試驗，得砷基蒎醇與砷之化合物，為治梅毒之聖藥，即「酒佛散」(salvarsan) 是也。



阿托格西爾
(atoxyl)



酒佛散
(salvarsan)

市販之六零六為其鹽酸鹽。為黃色固體，易受氧化，故貯於滿盛淡氣之管中。用時使溶於鹼而後用之。水銀對於梅毒亦有效力，近來製出兼含水銀及砷之有機化合物，以供藥用。

第九章 金屬之化合物

鋅、鉛、錫、銻、銻、鋁、鎂、鈉等金屬元素均成有機化合物，其中在化學上最重要者為鋅及鎂之化合物。

(1) 二乙鋅 $Zn(C_2H_5)_2$ 碘乙烷與鋅共熱，則生碘乙鋅 $I \cdot Zn \cdot C_2H_5$ ，強熱之，則得二乙鋅 (zinc ethyl) 為無色之液體，與水或碘乙烷作用則得乙烷或丁烷。

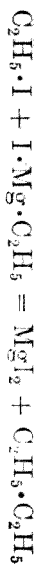


故鋅與烷基之化合物可利用以供烷屬之合成，但遇空氣則有發火之缺點。

(2) 碘乙鎂 $I \cdot Mg \cdot C_2H_5$ 溶碘乙烷於乾燥之醚，投新磨之鎂絲，則易反應而生碘乙鎂

(magnesium ethyl iodide) 如加微量之碘，則反應更速。此種造鹽素與鎂之烷基化合物，從發見者之名稱為格里拿特試劑 (Grignard reagent)。

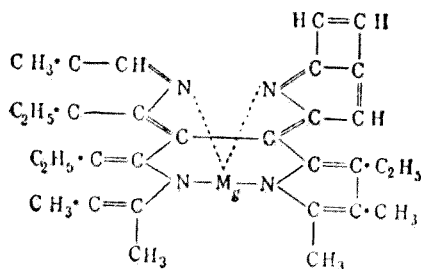
此物極富有反應力，且在空氣中不至自然發火，故供有機化學上種種合成之用。例如碘乙鎂與碘乙烷作用，則生丁烷。



(三) 葉綠素。植物營同化作用 (assimilation) 必不可缺之葉綠素 (chlorophyll II) 爲含鎂之複雜碳化物，乾燥之葉中約含有 0.6—1.2%。

植物由根吸收水分，由空氣攝取碳酸氣，於葉之綠色部分相遇，由日光之作用，水與碳酸氣先與葉綠素中之鎂原子結合，而後分解。分解時與氧作用而生蟻醛，聚合而成葡萄糖，終成澱粉、纖維素而組成植物體。故葉綠素在植物生理上爲至重要之物質。

葉綠素之化學式尙未確定，但其主要之成分則爲葉綠素 a $C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$ 與葉綠素 b $C_{55}H_{70}O_6N_4Mg$ 兩種，大約以 a 三分子與 b 一分子之比相混而存。如以鹼溶液處理之，更分離其所



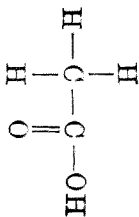
原葉素之構造式

含之酸元，則得原葉素 (etiophyllin)。其構造式如上。

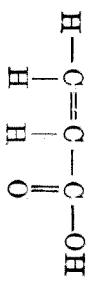
葉綠素與血紅素 (haematin) 之化學構造極相類似，特葉綠素以鎂而血紅素以鐵為中心而已。

第十章 有機酸

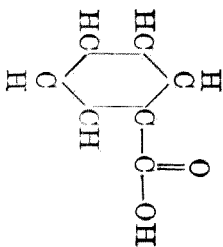
凡碳氫化物之氫原子爲酸式碳酸基 (carboxyl radical) 一稱酸元— $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{OH}$ 所置換而生之物質，總稱爲有機酸 (organic acid)。酸元與烷基結合者，稱爲脂酸 (fatty acid)。與烯基、炔基結合者，各稱爲油酸 (oleic acid)、亞油酸 (linoleic acid)。與炔基結合者，稱爲芳酸 (aromatic acid)。



乙 酸



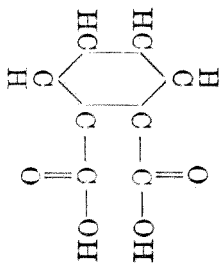
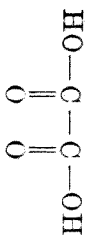
丙 烯 酸



丙炔酸

環甲酸

其含有二個以上之酸元者，隨其酸元之數，各稱爲若干酸。

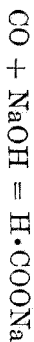


乙二酸

環二甲酸

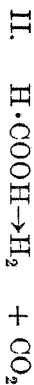
第一節 一鹽基性酸

(1) 蟻酸 $\text{H}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ 蟻酸 (formic acid) 在工業上以一氧化碳或發生爐燃氣 (淡氣與一氧化碳之混合物) 與粉末狀之苛性鈉於 6 至 8 氣壓之下加熱 120—150 度以製之。

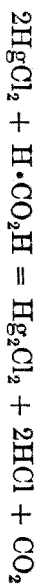


實驗室內則以草酸與甘油相混，熱至 129 度以製之。

蟻酸學名甲酸 (methane carboxylic acid)，含於蜂蟻等之分泌液中，故名。為刺戟性之液體，沸點 101 度，觸於皮膚則發泡，極易分解，起下列二種之變化。



第 I 種分解由與濃硫酸共熱而起；第 II 種由通蒸氣於銅、鎳等細粉之上時而起。蟻酸因有能生一氧化碳之性質，故為一種還元劑，如與昇汞共熱，則得甘汞。



(11) 醋酸 $\text{CH}_3\cdot\text{CO}_2\text{H}$ 加鈣鹽於木醋酸，則得醋酸鈣，盛於銅罐，與濃鹽酸共蒸餾，則得 50% 之醋酸 (acetic acid) 加少量重鉻酸鉀再行蒸餾，使雜質氧化。將所得醋酸凝冷，則得冰醋酸 (glacial acetic acid) 又加濃硫酸於無水之醋酸鈉，蒸餾之，亦得冰醋酸。

醋酸學名乙酸 (ethane carboxylic acid)，為揮發性之液體，沸點 118 度，有刺戟臭，腐蝕性甚強，為廉價之弱酸。可作溶媒，可供食用，又可製醋酸鹽類，用途頗廣。

醋中含有 3—6% 之醋酸。製醋之法，以穀類、甘薯等澱粉由酒精發酵而生酒精，更使醋酸菌繁殖其內。菌食酒精又吸空氣中之養氣使氧化而成醋酸，排泄為醋。



殺菌尚未完全之酒，久則酸敗，即因此故。醋於醋酸之外，尚含有蘋果酸、酒石酸、琥珀酸等，且混有種種之鹽，故有芳香；又含有澱粉之分解物如糊精、麥芽糖等，故有美味。近來用此等成分調合以製人造醋。

(三) 高級酸。高級酸如硬脂酸 (stearic acid) $C_{17}H_{35}CO_2H$ 軟脂酸 (palmitic acid) $C_{15}H_{31}CO_2H$ 油酸 (oleic acid) $C_{17}H_{33}CO_2H$ 乾性油酸 (linoleic acid) $C_{17}H_{31}CO_2H$ 等多為固體，與石蠟類似之物質。天然界中與甘油或一價高級醇結合為鹽而成脂油及蠟。此等高級鹽與水、酸、鹼等共煮，則加水分解。此等酸之鈉鹽，即為石鹼。遊離之酸，用途頗少，僅硬脂酸與石蠟相混可製洋蠟燭。

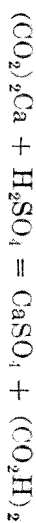
第二節 多鹽基性酸

(1) 草酸 $\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix}$ 草酸 (oxalic acid) 學名乙二酸，亦稱蓆酸。其酸性鉀鹽存於酸模、酢

漿草、大黃等植物中。草酸為美麗之結晶，含有二分子之結晶水，善溶於水。與蟻酸相似，易起分解，氧化則生水及碳酸氣，故有還元性。

大抵有機化合物經充分氧化，則鏈斷而生一個或二個碳素之酸，即蟻酸與草酸是也。蟻酸與

草酸爲最後氧化生成物。故如將鋸屑等廢物之纖維素與氫氧化鈉共煮，則爲空氣中之養氣所氧化而得草酸鈉。過濾除去雜質，加石灰於其溶液，則草酸鈣沈澱。加當量之硫酸，則得純粹之草酸水溶液。



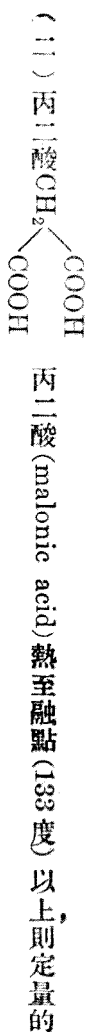
如此，先使成爲鈣鹽沈澱，而後以當量之硫酸分解之法，爲有機化合物通用之精製法。

草酸在硫酸性溶液，易使高錳酸鉀脫色，反應如下：



利用此反應，可以行草酸及高錳酸鉀之容量分析。

草酸可供色染，並爲還元劑，化學工業上多用之。



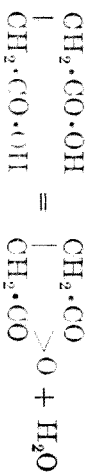
分解如下：



凡二個酸元與同一碳原子結合之化合物，加熱則生如上之分解，故利用此法，可使二鹽基性酸變為一鹽基性酸。

(三) 琥珀酸 $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \end{array}$ 蒸餾琥珀則得琥珀酸 (succinic acid)，學名丁二酸。加熱至

融點 (182.8 度) 以上，則失水而成琥珀酐 (succinic anhydride)。



第三節 焗酸

(一) 安息酸 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOH}$ 安息香加熱則分解昇華而得安息酸 (benzoic acid)，學名

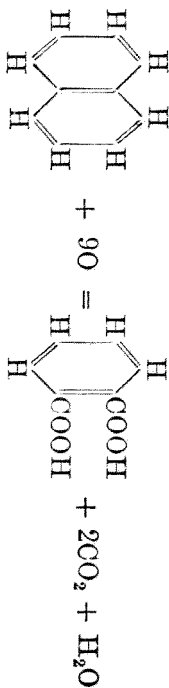
煖甲酸。爲白色葉狀或針狀之結晶，熱之則昇華。爲煖礮、藍靛之原料，醫藥上亦用之。

(二) 煖二甲酸 $C_6H_4(COOH)_2$



煖二甲酸有三種異性體，最重要者

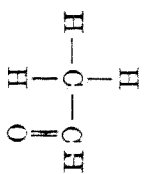
爲 1·2 煖二甲酸 (ortho-phthalic acid)。其結晶呈白色葉狀，爲重要染料如藍靛等之原料。
工業上將駢煖氧化製之。



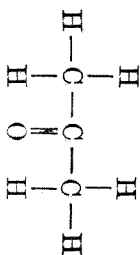
其法以發烟硫酸爲氧化劑，並加少許硫酸銻以爲觸媒，使駢煖氧化。或以空氣與駢煖之蒸氣相混，通於適當之固體觸媒上使之氧化。

第十一章 醛及酮

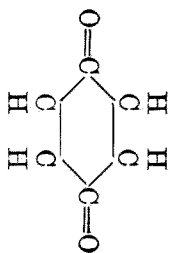
凡碳氫化物之氫為碳酸基 (carbonyl) $\text{C}=\text{O}$ 所置換而生之物質中，碳酸基在鏈端者總稱為醛 (aldehyde)；在鏈間者總稱為酮 (ketone)；在烴核者特稱醌酮 (quinone)。



乙 醛

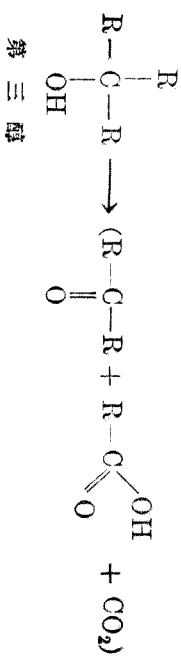
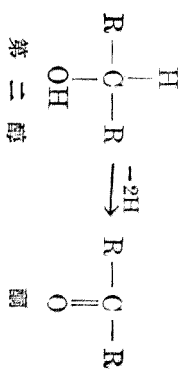
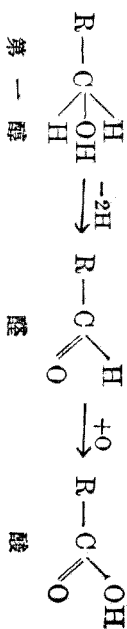


丙 酮



醌 酮

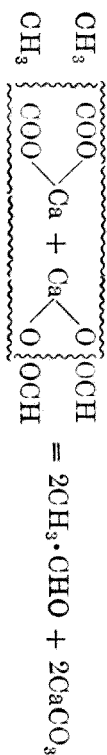
—CHO 特稱醛基 (aldehyde radical)。醛與酮俱為由醇氧化至酸之中間生成物。如由第一醇氧化，則經同數碳原子之醛，終變為酸；由第二醇氧化，則得同數碳原子之酮；至第三醇則分解為碳原子數較少之化合物。其關係如下：



第一節 醛

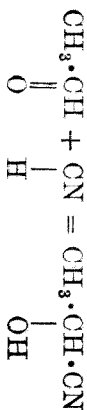
(1) 蟻醛 $H \cdot CHO$ 。通空氣於熱至 $40-50$ 度之甲醇中，使之氣化，導混合氣體於加熱之銅網上，則氧化而生蟻醛 (formaldehyde)，學名甲醛 (methanal)。冷凝通過反應管之氣體，則得蟻醛 40% ，甲醇 $12-18\%$ 之水溶液，稱為蟻醛液 (formalin)，可供病室、蠶室消毒之用。蟻醛液又有凝固蛋白質之作用，又可為動物質之防腐劑。與石炭酸相混，則縮合而成培珀 (bakelite)，此物為培克蘭 Baekeland 所發明，形似琥珀，故名，為美麗之角質，不為藥品所侵蝕，可為理想的電之絕緣體。

(11) 醋醛 $CH_3 \cdot CHO$ 。通酒精蒸氣於熱至 $250-400$ 度之銅片上，則氧化而得醋醛 (acetaldehyde)。以醋酸鈣與蟻酸鈣相混而熱之，亦可得醋醛。



此為製醛之通法。

醋醛學名乙醛 (ethanal)，通常單稱爲醛 (aldehyde)。能由他物奪取氧素而變爲醋酸，還元力甚強。例如加醛於鹵性硝酸銀溶液，則被還元而析出銀鏡 (silver mirror)，利用此反應，可以檢醛。又因所含之醛基爲二重結合，故易生加成物。例如與精氫酸作用，則生精乙醇 (cyanhydrin)。



利用此反應，可製碳素多一原子之化合物。

(三) 三氯乙醛 $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHO}$ 通綠氣於乙醇，如反應過劇，則冷之，俟其安靜，熱至 60 度，最後熱至百度，則得種種氯之置換體。與濃硫酸共同蒸餾，則得三氯乙醛 (trichloraldehyde)，簡稱氯醛 (chloral)。

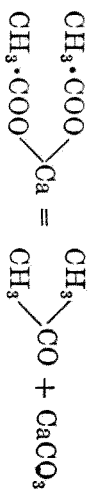
氯醛爲無色油狀之液體，與水相混則發熱而結晶，成爲抱水氯醛 (chloral hydrate)

$\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH})_2$ ，俗稱安眠冰。融點 59 度，爲重要之催眠劑。抱水氯醛不呈醛性，與鹼共熱，則分解爲

三氯甲烷與蟻酸。

第二節 酮

(1) 木酮 $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ 木酮 (acetone) 於木材乾餾之際，由木醋酸中得之。又將醋酸鈣乾餾，以製木酮。此為製酮之通法。



木酮學名丙酮 (propanone)，通常簡稱爲酮 (ketone)，爲無色液體，有水果之香氣，善溶於水。善能溶解有機物，故爲溶媒，以供製無烟火藥及賽璐珞 (celluloid) 時之用。氧化之則得少一碳原子之酸。



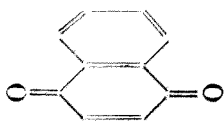
故氧化較難，而還元性亦弱，不呈銀鏡反應。

與漂白粉作用，則生迷蒙精；在鹼性溶液與碘反應，則生黃碘，故可供此等醫藥製造之原料。

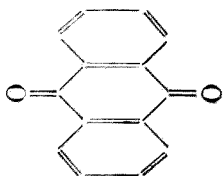


醌二酮略稱醌酮(quinone)，為黃色之結晶，有刺戟性之臭氣，通常以重鉻酸鉀及硫酸氧化醌胺 $C_6H_5NH_2$ 製之。

(三) 駢醌酮



及參醌酮



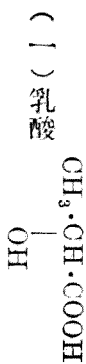
駢醌酮(naphthoquinone) $C_{10}H_6O_2$

與參醌酮(anthraquinone) $C_{14}H_8O_2$ 均為黃色結晶體，由駢醌與參醌氧化而得。參醌酮為重要染料之原料。

第十二章 醇酸

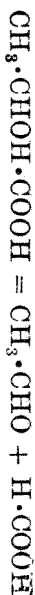
凡兼含有氫氧基與酸元之酸，總稱醇酸 (hydroxycarboxylic acid)。通常醇酸之酸性較強於無氫氧基之酸。

第一節 鏈醇酸



乳糖葡萄糖等受乳酸菌作用，則發酵而得乳酸 (lactic acid)。

酸之濃度達 1% 以上，則乳酸菌死滅，故須以碳酸鈣中和之。將混合物保 40—45 度，放置 8—10 日，則得乳酸鈣，乳酸鈣再結晶之後，以硫酸分解，則得遊離之乳酸。乳酸學名丙醇酸²，為黏稠之液體，溶於水或醇中。與稀硫酸共熱，則分解為乙醛及蟻酸。



又由肉汁所得之乳酸，稱爲肉乳酸 (sarcosolactic acid)，化學性質與普通之乳酸相同，爲乳酸之一種異性體（參照第一百零三頁。）加熱則成普通乳酸。動物體內由葡萄糖之分解，常生肉乳酸，達相當濃度在肝臟內又合成葡萄糖。故肉乳酸對於生理作用頗爲重要。

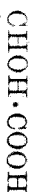


(II) 蘋果酸

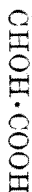


蘋果酸 (malic acid) 存於蘋果、葡萄之果實中，使成鈣鹽

取出後，以硫酸分解之。蘋果酸學名丁醇二酸²，爲無色之結晶，有潮解性，善溶於水而呈酸性。



(III) 酒石酸



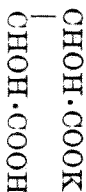
酒石酸 (tartaric acid) 或成遊離狀或爲酸式鉀鹽存於

種種果實，尤以葡萄中所含最多。酸式鉀鹽難溶於水及酒精，故製造葡萄酒之際，沈於器底，稱爲酒石 (argol)。使酒石變爲鈣鹽，以硫酸分解之，則得酒石酸。

酒石酸學名丁二醇二酸^{2,3}，爲透明柱狀之大結晶。善溶於水而呈愉快清涼之酸味，故用以製清

涼飲劑。

酒石酸氫鉀 (potassium hydrogen tartrate)



難溶於水，故利用以檢出鉀

鹽。以碳酸鈉與酒石酸氫鉀中和而蒸發之，則得透明之大結晶，即酒石酸鈉鉀 (potassium sodium

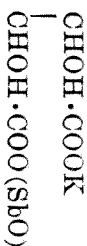


tartrate)



·4H₂O 特稱洛瑟爾鹽 (Rochelle salt) 可作分析試藥。加氧化錒於

酒石酸氫鉀，則得吐酒石 (tartar emetic)



· $\frac{1}{2}$ H₂O 善溶於水，醫療上用為

吐劑，色染上用為媒染劑。



(四) 檸檬酸 C(OH)·COOH 檸檬酸 (citric acid) 亦稱枸橼酸，存於柑橘類如橙、柑、檸



檬 (7—8%) 等之果汁，又其鉀鹽或鈣鹽多量存於植物之中。工業上以某種細菌與葡萄糖接觸使

發酵而製之。

檸檬酸含有一分子之水，為透明之大結晶，善溶於水，呈愉快清涼之酸味，可製清涼飲料，醫藥上亦用之。

第二節 焗醇酸

(一) 水楊酸 $C_6H_4(OH) \cdot COOH$



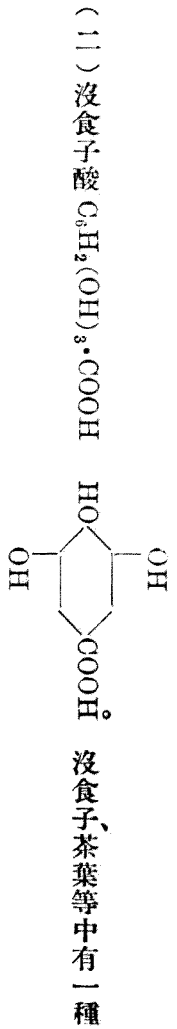
於強壓下通碳酸氣於石炭酸鈉，

則得水楊酸鈉。



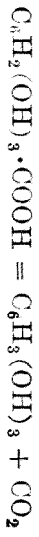
以酸分解之，則得水楊酸 (salicylic acid)。

水楊酸學名焗醇²甲酸，為無色針狀之結晶，難溶於冷水，但善溶於熱湯或酒精中。殺菌力甚強，故用為飲食物及其他之防腐劑。又為種種藥品之原料，例如水楊酸之鈉鹽 $C_6H_4(OH) \cdot COONa$ 與其醋酸鹽 $C_6H_4(O \cdot COCH_3) \cdot (COOH)$ (稱為 aspirin)，均為解熱劑。

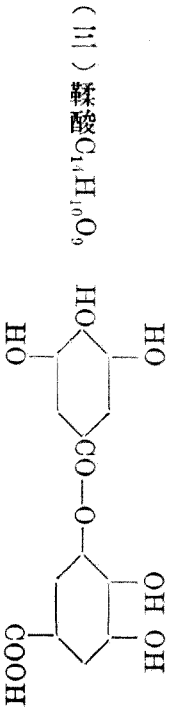


澀味之物質，稱爲鞣質 (tannin)。以稀硫酸與鞣質共同煮沸，則得沒食子酸 (gallic acid)。

沒食子酸爲無色結晶，熱之，則失炭酸氣，生焦性沒食子酸。



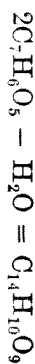
還元性甚強，故可爲現像液。



將沒食子酸與三氯化磷醴

(phosphoryl chloride) $POCl_3$ 共熱，則由二分子之沒食子酸縮去一分子之水而得鞣酸 (tannic

acid)。



沒食子酸

鞣酸

鞣酸加水分解，亦生沒食子酸，故一稱二沒食子酸(digallic acid)，俗稱鞣質。用適當溶媒將沒食子、五倍子等浸出製之。

鞣酸或沒食子酸與鐵鹽作用，則生深藍色之沈澱，故可製墨水。(通常加亞鐵鹽於鞣質溶液，經若干時後，亞鐵鹽受氧化變為鐵鹽，而後與鞣質作用而成黑色。)又將動物之皮浸於鞣酸溶液，則蛋白質凝固而成鞣皮，製革時用之。

第十三章 醯

凡酸減去氫氧基特稱爲醯(acyl)。

第一節 氯化醯

酸基與氯之化合物卽酸氯化物(acid chloride)特稱爲氯化醯(acyl chloride)。

(一) 氯化乙醯 CH_3COCl 。加三氯化磷或五氯化磷於醋酸或醋酸鈉而蒸餾之，則得氯

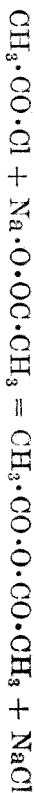
化乙醯(acetyl chloride)。工業上通綠氣與二氧化硫之混合氣體於無水之醋酸鈉而製之。



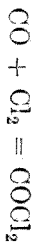
二氯化硫醯

氯化乙醯爲刺戟性無色之液體，在空氣中激烈發烟，反應力極強，與水、醇、鹵、鹽等作用，生酸、鹽、

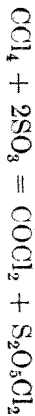
醯、酐等物。



(11) 二氯化炭醯 COCl_2 。以綠氣與一氧化碳之混合氣體，曝於日光，則生一種氣體。1812年德斐 (Davy) 氏稱爲光生氣 (phosgene) 學名二氯化炭醯 (carbonyl chloride)。通上述混合氣體於熱炭之上，可以製之。



實驗室內加發烟硫酸於四氯化碳熱之，則得。



二氯化炭醯爲甚強之一種毒氣，空氣1呎中含有0.3³ 尅即已有害，歐戰中常使用之。溶於燐、甲

烷之中而貯之，可供色素、醫藥等合成之用。

第二節 醯氨

醯精 NH_2 之氮原子為酸基置換所生之物質，稱為酸氨 (acid amide)。從酸基之數，稱為

	分子式名	稱
第一酸氨	$\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$	乙醯氨
第二酸氨	$(\text{OH}_3\cdot\text{CO})_2\cdot\text{NH}$	二乙醯氨
第三酸氨	$(\text{OH}_3\cdot\text{CO})_3\cdot\text{N}$	三乙醯氨

第一酸氨 (primary acid amide) 第二

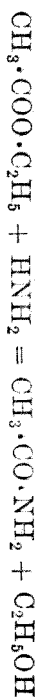
酸氨 (secondary acid amide) 及第三酸氨

(tertiary acid amide)。酸氨之命名法，從所

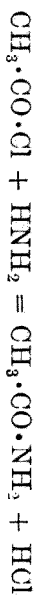
含酸基，稱為某醯氨。

乙醯氨 $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ 乙醯氨 (acetamide) 之製法有種種：

(1) 加濃氨水 (2 容) 於醋酸乙烷 (1 容) 而蒸餾之。



(2) 通氨精於氯化乙醯。



(3) 通硃精於乙酐。



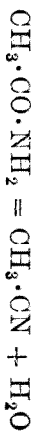
(4) 加熱於醋酸銹而蒸餾之，此時如含遊離之醋酸，則反應甚速。



乙醯硃通常有鼠尿之臭，但純粹者無臭，可溶於水或酒精，可自安息油使之結晶。煮沸其水溶液，則加水分解。



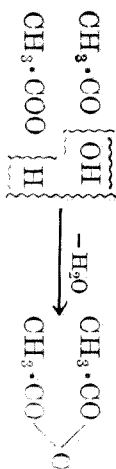
與脫水劑作用，則變為精甲烷。



第十四章 酐

凡由二個之酸元脫去一分子之水所成之物質，稱為酐(acid anhydride)。亦可視為酸基之氧化物。

二乙酐(CH₃·CO)₂O。以冰醋酸與五氧化二磷作用，則得二乙酐(acetic acid anhydride)，工業上以二氯化二硫S₂Cl₂與醋酸鈉作用而製之。

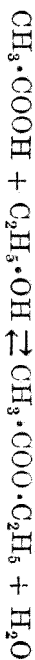


二乙酐與水作用則生醋酸，與酒精作用則生醋酸與醋酸乙烷，與碘精作用則生醋酸與乙醯碘。

第十五章 醃

酸元之氫爲炭氫基置換而生之物質，總稱爲醃 (ester)。故醃可視爲有機酸與醇之縮水物。

(1) 醋酸乙烷 $\text{CH}_3 \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ 酒精與醋酸作用，則生醋酸乙烷 (ethyl acetate)。



然左方之物質₂變爲右方之物質時，即達平衡狀態，尙餘₁不變。故欲使反應完結，須加濃硫酸爲脫水劑，或通氯化氫而熱之。

醋酸乙烷爲無色揮發性之液體，有芳香，可作餅餌肥皂等之香料。醫藥上用爲興奮劑。

加酸或鹼於醋酸乙烷而熱之，則加水分解而生醋酸及醇。醃之加水分解，稱爲鹼化 (saponifi-

cation) 鹼化之速度與 H^+ 或 OH^- 之濃度爲比例，故測鹼化速度，可以比較 H^+ 或 OH^- 之濃

度，即可以測所用之酸或鹼之強弱。

(二) 果香油。低級脂肪酸與一價醇所成之鹽，均為有果香之液體，稱為果香油 (Fruit essence)。可由人工製之，以供飲料及香粧品之用。醋酸乙烷之外，主要者如下：

(三) 蠟。高級脂肪酸與高級一價醇所成之鹽，均為白色或黃色半透明之固體，稱為蠟 (Wax)。熔解於50度附近，不溶於水，供醫藥、製燭及其他工業之用，主要者如下：

軟脂	$(C_{15}H_{31} \cdot CO_2)_3C_3H_5$	66°
硬脂	$(C_{17}H_{35} \cdot CO_2)_3C_3H_5$	72°
油	$(C_{17}H_{33} \cdot CO_2)_3C_3H_5$	-6°
乾性油脂	$(C_{17}H_{31} \cdot CO_2)_3C_3H_5$	-

及其他工業之用，主要者如下：

(四) 脂肪及油。天產高級脂肪酸

之甘油鹽，較重要者如上表數種。脂油為

此等鹽類以種種之比例相混所成之物

質。其中多含有軟脂 (palmitin)、硬脂 (stearin) 等融點較高之飽和酸鹽者，

常溫時為固態，通稱為脂肪 (fat)。多含有油脂 (olein)、乾性油脂 (linolein)

等不飽和酸鹽者，為液態，通稱為油 (oil)。工業的分類如下：

香蕉油	$CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$
橙油	$CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_9H_{17}$
黃梨油	$C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$
鳳梨油	$C_3H_7 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$
蘋果油	$C_4H_9 \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$

中國蠟	$C_{27}H_{55} \cdot CO_2 \cdot C_{25}H_{53}$
蜜蠟	$C_{15}H_{31} \cdot CO_2 \cdot C_{30}H_{61}$
鯨蠟	$C_{15}H_{31} \cdot CO_2 \cdot C_{16}H_{33}$

脂肪

動物性……牛脂、豚脂、羊脂等
植物性……椰子油、木蠟、可可油

油

乾性……桐油、荏油、亞麻仁油、大豆油
半乾性……棉子油、蓖麻子油
不乾性……魚油、橄欖油、種油、茶油、花生油

動物性脂肪以硬脂為主，植物性脂肪以軟脂為主。乾性油以乾性油脂為主，不乾性油以油脂為主。

此種物質比重均輕於水，強熱之則分解而炭化。故欲分離其成分時，在脂肪當熱之使稍融解，在油當冷之使稍凝固，而後置於細孔之袋，而壓榨之，則液態之油脂被榨而出，而餘固態之硬脂軟脂。

脂肪及不乾性油半乾性油可為肥皂之原料，如無不快臭味及有毒成分，則可供食用。亦可為減摩油及燈油。

乾性油易吸收空氣中之養氣而生膜，故可製油紙、油布，亦可混於油漆假漆之中。

近年肥皂及食用脂肪之需要日增，故將有不快臭味之油漂白精製，以供實用。如由棉子油取牛油之代用品，由魚油取肥皂之原料。又將油熱至二百度，以鎳為觸媒，送輕氣使與不飽和之油化合而添加氫原子，同時除去惡臭，工業上稱為硬化油 (hard oil)。

(五) 石鹼。高級脂肪酸之鹼鹽，通稱石鹼 (soap)，由脂油與苛性鹼類之反應而製之。其中以硬脂酸、軟脂酸、油酸之鈉鹽為最普通，以椰子油、牛脂、橄欖油等與苛性鈉為主要原料。

置脂油與苛性鈉於釜中，加熱則劇烈作用，即鹼化而生石鹼及甘油之混合液。



脂油

石鹼

甘油

投食鹽於此混合液，因石鹼不溶於食鹽水，故即析出。移於別器冷凝之，則得肥皂。蒸餾其廢液，可得甘油而收食鹽。

肥皂之洗滌作用，因其溶解於水，則分解而生鹼。



能將附著於皮膚布帛之垢變爲微粒（即乳狀膠質）送於水中，而所生之泡（亦爲膠質）能吸著塵埃而除去之故。

肥皂不溶於鹽水，故海水不能洗濯，如遇硬水，則生沈澱，故亦失效。



第十六章 異性體

有機化合物之成分，不外碳、氫、氧等數元素，而其種類多至數十萬者，則以異性體(isomer)甚多故也。異性體分類如下：

- (1) 構造異性體
 - (a) 鏈鎖異性體
 - (b) 位置異性體
- (2) 立體異性體
 - (a) 幾何異性體
 - (b) 光學異性體

構造異性體(structural isomer)由碳原子結合之方法，或原子及基置換之位置而生。立體

異性體之數，隨分子中碳原子之數急劇增加。

C_4H_{10}	C_5H_{12}	C_6H_{14}	C_7H_{16}	C_8H_{18}	C_9H_{20}	$C_{10}H_{22}$	$C_{11}H_{24}$	$C_{12}H_{26}$	$C_{13}H_{28}$
2	3	6	9	18	35	112	159	355	802

(二) 位置異性體。丙醇 C_3H_8O 之異性體有三種：



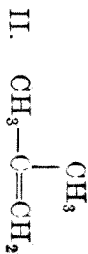
I、II 由氫氧基之位置而生，皆為醇類，命名之法，加數碼於名稱之右肩，以表位置。前者稱為丙醇或正丙醇，後者稱為丙醇或類丙醇。III 則為醚，稱甲乙醚 (methyl ethyl ether)。此種異性體，稱為位置異性體 (steric isomer)。

環狀化合物亦多位置異性體。

(三) 幾何異性體。丁烯 C_4H_8 有四種異性體，其中三種，可以鏈鎖異性體說明之。



丁烯¹



甲基丙烯



丁烯²

然III丁烯²則更有二種異性體，須假定碳原子有立體的構造，方能說明。

碳原子間之結合，如為單重，則二原子之碳僅相接於正四面體之一頂點（圖5）如為二重，則可視為相接於一稜，故所餘之4頂點，可生二種之配列，如圖6。

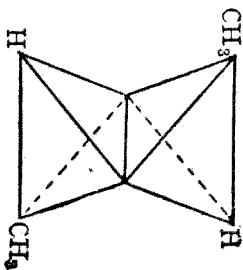
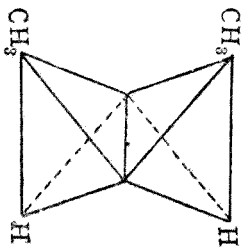
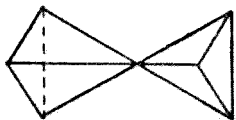


圖5. 單重結合

圖6. 二重結合

如以平面的表之，則如下：



如 I 之配列，稱為正型 (cis-form)；II 稱為轉型 (trans-form)。此兩種異性體，稱為幾何異性體 (geometrical isomer)。

(四) 光學異性體。肉汁中所含之乳酸，與乳糖發酵所製之乳酸，其示性式均為 $\text{CH}_3\cdot\text{CH}\cdot(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$ ，一切之性質相同，惟對於光學之作用則異，故亦為異性體。

通常之光對於垂直於其進行方向之平面內，雖能向各方振動。然通過於偏光柱 (Nicol's prism) 之光，則僅能向一方振動。如此，振動方向有一定之光，稱為偏光 (polarized light)。偏光雖能通過於與第一偏光柱平行之第二偏光柱，但不能通過於垂直之偏光柱。如置發酵乳酸於兩垂直偏光柱間，則光不能通過；如用肉乳酸，則仍有多少通過，須將第二偏光柱向右旋轉，至相當角度而後完全黑暗。蓋因置於中間之物質，能使偏光面左右迴旋。凡能使偏光面迴旋之物質，稱為旋光

體 (optically active substance) 向右旋者稱右旋 (d) 光體 (dextro-rotatory substance) 向左旋者稱左旋 (l) 光體 (levo-rotatory substance) 不呈旋光之性質者稱不旋 (i) 光體 (optically inactive substance) 凡光學性不同之異性體，稱為光學異性體 (optical isomer)。

肉乳酸為右旋乳酸 (d-lactic acid) 發酵乳酸為不旋乳酸 (i-lactic acid) 不旋乳酸可用適當之方法，使其分離為同量之右旋乳酸及左旋乳酸 (l-lactic acid) 故知乳酸有三種之光學異性體。發酵乳酸因含有同量之左旋乳酸與右旋乳酸，致旋光之作用相殺。此種不旋光性，特稱為混旋光體 (racemic form)。

(五) 不稱碳原子。構造式相同之化合物何以有光學的異性體之分？立體化學 (stereochemistry) 之創始者凡特荷甫 (van't Hoff) 氏就種種旋光體研究，以為光學的活性之原因，在於分子之立體的構造，即其分子之中最少必有一個碳原子與各不相同之四原子或原子團結合。此種碳原子稱為不稱碳原子 (asymmetric carbon atom)。

就乳酸之立體構造式論，可以有兩種配列，任用如何平面切斷，均不能得對稱之二部分 (圖

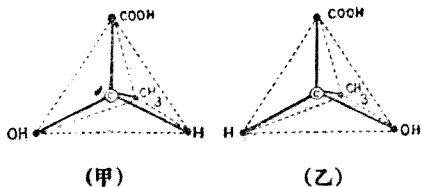


圖 7.

異性體	C ²	C ¹	
右旋	右旋	右旋	I
不旋	左旋	右旋	II
不旋	右旋	左旋	III
左旋	左旋	左旋	IV

7. (甲) 與 (乙) 之關係，恰如物之與像，左手與右手，任何迴轉，均不能相重。如從 COOH 軸之方向而觀，依 CH₃, H, OH 之順序，(甲) 爲右旋，(乙) 爲左旋。故用此種構造式可以說明光學異性之理。

(六) 二個不稱碳原子之異性體。酒石酸於右旋光體左旋光體之外，尚有二種之不旋光體，蓋因酒石酸有二個不稱碳原子故也。今以 C¹, C² 表二個不稱碳原子，則其組合之關係如下表：

如從 H, OH, COOH 之順序, 爲右旋, 則此等異性體圖示如下:

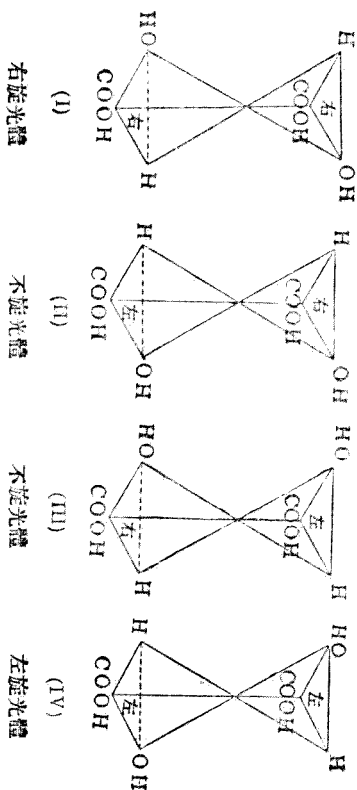
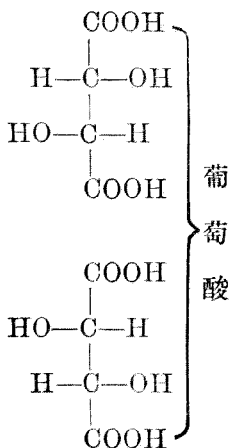
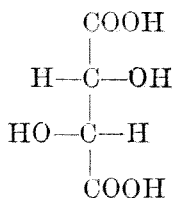


圖 8. 酒石酸異性體之立體構造

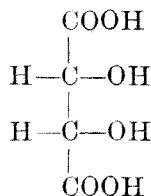
(I)、(IV) 上下同向, 故相益而爲右或左旋光體。(II)、(III) 上下異向, 故相殺而爲不旋光體。且此兩種, 旋則相重, 故爲同一之物。此種在分子內相消而成不旋光性之異性體, 稱爲消旋光體 (meso-form)。故就酒石酸之立體構造論之, 外觀上似有四種, 其實祇得三種光學異性體如下:



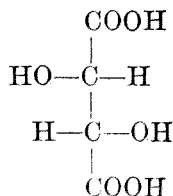
至尙有一種不旋光體，則爲左右旋光體等量混合所成之泯旋光體是也。泯旋酒石酸特稱葡萄糖或泯旋酸 (racemic acid)，其關係示之如下：



右旋酒石酸
d-tartaric acid



消旋酒石酸
meso-tartaric acid



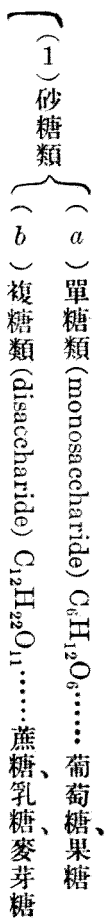
左旋酒石酸
l-tartaric acid

第十七章 碳水化合物

糖類、澱粉、纖維素等之分子式，皆可以 $C_n(H_2O)_m$ 表之，形式上似碳與水之化合物，總稱爲碳水化合物 (carbohydrate)。

碳水化合物大別可分爲三類：

- (1) 砂糖類。爲果實甘味之主成分，不特爲重要之食品，且爲製造酒精之原料。
- (2) 澱粉類。爲食物之重要成分。
- (3) 纖維素類。細胞膜及植物纖維以此類爲主，如棉、紙、木材等，均爲日常生活重要之物質。



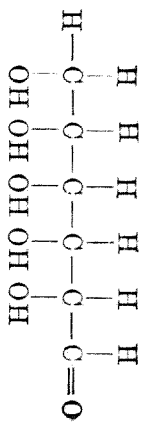
碳水化合物 } (2) 澱粉類……多糖類 (polysaccharide) (C₆H₁₀O₅)_n……澱粉、糊精
 (3) 纖維素類……多糖類 (C₆H₁₀O₅)_n……纖維素、細胞膜

第一節 單糖類

(一) 葡萄糖 CH₂·OH(CH·OH)₄·CHO^o 葡萄

及其他果實之中多含此糖，故稱葡萄糖 (Grape sugar or

glucose) 亦存於蜂蜜中，血液中約含 0.1%。



葡萄糖之構造式

工業上加少量之稀鹽酸於澱粉煮之，則加水分解而生葡萄糖。易溶於水，其溶液為右旋光性。含 1 分子之結晶水而結晶。甘味不及蔗糖，可製果餌及糖蜜等。與酵母接觸，則發酵而成酒精。因分子中含有醛基，故有強還元性。凡含有醛基之糖類，稱為醛糖 (aldose)。

(二) 果糖 CH₂(OH)·(CH·OH)₃·CO·CH₂·OH^o 果糖 (fruit sugar or fructose) 與

葡萄糖共存於果物或蜂蜜中。蔗糖加水分解，則生果糖與葡萄糖。

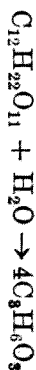
蔗(10—20%)與甜菜(16%)所含最多，由此製取蔗糖。但世界糖之產額，甘蔗居十分之七。

製糖之法，如爲甘蔗，則取莖輾榨其汁；如爲甜菜，則細切浸於水中，滲出糖分。加石灰乳而煮之，則有機酸成爲鈣鹽而沈澱，蛋白質等凝結，又通炭酸氣使所餘之石灰沈澱而過濾之。盛此液汁於真空罐中，於低溫度（約60度）蒸發水分而冷之，則得蔗糖之結晶。又用遠心分蜜機使與母液分離，則得褐色之結晶，稱爲粗糖。母液稱爲糖蜜（molasses），爲暗褐色黏稠之液體，尙含多量之蔗糖及轉化糖，可製糖果及酒精。溶粗糖於水，以骨炭脫色，再置真空罐中蒸發冷凝，使之結晶，更分離糖蜜，則得純白之精糖。

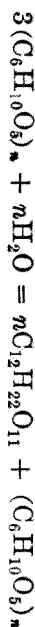
蔗糖易成單斜晶柱狀之大結晶，稱爲冰糖（sugar candy）。蔗糖味甘，且有防腐性，可供調味及蜜餞之用。熱之則於160度熔融，更加强熱則一部分解成褐色之塊，稱爲焦糖（caramel）。加濃硫酸則炭化，可與葡萄糖區別。

(11) 乳糖 $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$ 乳糖 (Lactose) 存於動物之乳汁中，爲白色結晶，甘味弱，難溶於水，由乳酸菌作用，則發酵而生乳酸。

		乳糖之%
牛	乳	4.94
人	乳	7.61



(三) 麥芽糖 $C_{12}H_{22}O_{11}$ 麥芽糖 (maltose) 含於麥芽之中，故有此名。加麥芽汁於澱粉，保持 60° 至 65° 之溫度，則由麥芽中酵素即化糖素 (diastase) 之接觸作用，加水分解而生麥芽糖與糊精。



澱粉

麥芽糖

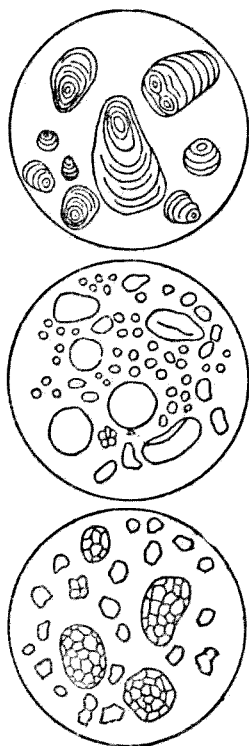
糊精

為針狀結晶，溶解於水。與酸共同煮沸，則只生葡萄糖，與蔗糖不同。有還元性，由釀母作用易起酒精發酵。

第三節 多糖類

(1) 澱粉 ($C_6H_{10}O_5$)_n 澱粉 (starch) 廣布於植物界中，尤以穀類 (米、麥、豆)、球根 (葛、甘藷)、地下莖 (馬鈴薯、慈姑) 等所蓄為多。植物因同化作用，由空氣所吸收之碳酸氣與由根所

吸收之水，受日光之助合成澱粉。其形狀大小隨植物之種類而不同（圖9）。將含有多量澱粉之



馬鈴薯
小麥
米
圖9. 澱粉原大圖

物質粉碎之，和水以布濾之，除去蛋白質、膠、纖維素等，放置乳狀之濾液，則澱粉沈降，以遠心分離器除去水分，徐徐乾燥之，則得澱粉。

澱粉粒由膠質之澱粉裹於膜中，和水熱至 80° 以上，則澱粉濕潤膨脹破被膜而出。此種糊狀澱粉，受 H^{+} 及酵素作用，加水分解生種種糖類。



先加極小量之強硫酸、硝酸於澱粉熱之，少頃，即生糊精。又加稀酸及多量之水而久熱之，則加水分解之程度次第增進，最後生葡萄糖。如加麥芽酵素，則至麥芽糖而止。麥芽糖與葡萄糖由釀母之作用而呈酒精發酵。故澱粉為製酒及酒精之重要原料。

加碘之溶液一滴於澱粉，則呈深藍色，熱則消失，冷則復現。此反應甚敏，可以互相檢證。

(二) 糊精 ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)_n 糊精 (dextrine) 與澱粉共存於植物中，尤以糯米中所含較多。似澱粉而黏性更強，可以作糊。工業上以稀硝酸與稀鹽酸之混合液潤溼澱粉，熱至 100—125 度而製之。

(三) 肝糖。肝糖 (glycogen) 與澱粉相似，含於動物之肝臟（蛙之肝臟含 20%，其他動物 14%）及其他臟器中，菌類等下等植物體中亦含有之。為一種之貯藏物，血液中之葡萄糖超過一定濃度時生之。濃度低降，則分解復入於血液。加水分解則成葡萄糖，遇碘呈紅色。

(四) 纖維素 ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)_n 纖維素 (cellulose) 為植物細胞膜之主成分，構成植物體之組

織。棉麻等約含79%之纖維素。將此等植物依次以稀鹼、氯水（或溴水）、酒精、醚等處理之，即得純纖維素。定量濃紙幾為純粹之纖維素。

纖維素不溶解於普通之溶媒，但對於二三藥品，則作用而溶解。

(1) 溶纖維素於硫酸而稀釋之，則得澱纖維(amyloid)。以良質之紙浸於濃硫酸四五秒間，以水洗之，及乾，則澱纖維成為膠狀被於表面，而得半透明類似膀胱之紙，稱為硫酸紙，亦稱羊皮紙(parchment paper)，可為包裹紙及人造革之原料。如用二氯化鋅以代硫酸，亦可。

(2) 加砷精於銅鹽水溶液，則得深藍色之銅錯鹽水溶液 $Cu(NH_3)_4$ 。纖維素溶於此液，則得水化纖維素(hydrocellulose)，加水或酸則沈澱。將此濃液使由細孔壓出於硫酸中，則得人造絲(artificial silk)。

(3) 浸木棉於苛性鈉液中，雖不溶解，但生

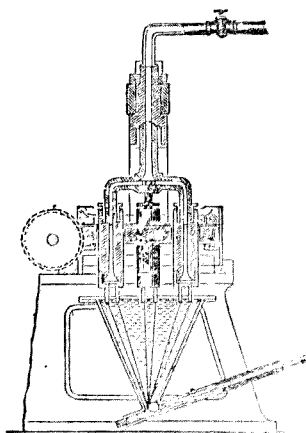


圖 10. 人造絲製造機

膠狀之水化纖維素，而增光澤，即得絲光紗 (silkette)。又將此水化纖維素溶於二硫化碳，則生黏性甚強之溶液，亦由細孔壓出於氯化銨或硫酸溶液中，則得黏性絲 (viscose silk)，為良質之人造絲。

(4) 纖維素為多糖體，故有多數之氫氧基，與酸類作用則成鹽。將棉浸於濃硫酸與濃硝酸之中，則氫氧基為硝酸基置換而生鹽，稱為硝酸纖維素 (nitrocellulose)。依溫度之高低及時間之長短，對於纖維素之實驗式每一個 $C_6H_{10}O_5$ 與一至三個之硝酸根結合。三硝酸纖維素稱為火棉 (gun-cotton)，可供無烟火藥之製造。一及二硝酸纖維素稱為膠棉 (collodion cotton)，溶於酒精及醚之混液，則得棉膠 (collodion)，可為綑帶液以塗創傷。使棉膠由細孔注於水中，亦得一種人造絲。

約加半量之樟腦於棉膠而壓榨之，熱至 130 度附近，則得賽璐珞 (celluloid)，為無色透明之物質，有彈性而強韌。其初以之冒充象牙，故稱假象牙，著色則可假充珊瑚、琥珀、玳瑁等物，日用品上多使用之，又可為照相之軟片。除木酮、醋酸戊烷之外，不溶於普通溶媒，對於藥品頗穩定，但有易燃

之缺點。

(5) 加纖維素 (100) 於冰醋酸 (400) 醋酐 (400) 濃硫酸 (10) 之混液，則溶解而生醋酸纖維素 $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2)_n]$ 。為不燃性，溶解於木酮、三氯甲烷、醋酸戊烷等溶媒中。可為人造絲之原料，又供製造飛機之塗料，及影戲軟片等之用。

(五) 紙。紙以木質纖維為原料。先將木材切為細片，使與亞硫酸氫鈣 $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ 或氫氧化鈉之溶液作用，溶解木質中之膠質而除去。而後以漂白劑處理之，使成純白色，稱為紙漿 (pulp)。

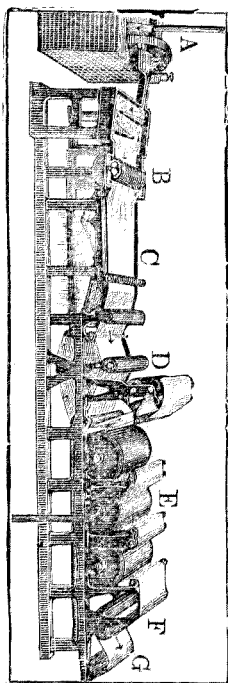


圖 11. 製紙機械

混水使成粥狀，勻流出於金屬網上，由機械壓榨乾燥，而成爲紙。普通之洋紙，加樹脂、石鹼等使纖維密著，又混白黏土等使之平滑。中國紙以竹或楮皮爲原料，不用機械以人工製之。

(六) 樹膠 ($C_6H_{10}O_5$)_n。樹膠 (gum) 爲複雜之碳水化合物溶於水而成黏液之總稱。廣布於植物界中，由種種樹木滲出。爲無色、無味、無臭、無定形之固體，加水分解則生單糖類。亞拉伯樹膠 (Arabic gum) 爲主要之物質。

第十八章 蛋白質

蛋白質 (protein)

爲生物體內含有碳、氫、氧、氮、硫等極複雜化合物之總稱，構成動植物之細胞、原形質及核，與生物之生活有密接之關係。大概爲分子量極大之膠質，極鮮結晶。其成分元素，於碳、氫、氧、氮、硫之外，間有含磷者。化學構造及分子量均未明瞭。

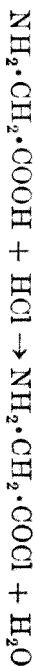
元素	%
C	50-55
H	6.5-7.3
O	15-17.6
N	19-24
S	0.3-2.4

溶蛋白質於水，則呈膠溶體之性質。如將卵白水溶液加熱，或加強酒精、蟻醛液、酸等，則凝結。加 H_2O^+ , Cu^{++} , Fe^{+++} , Al^{+++} 等離子之水

溶液、苦味酸、鞣酸、磷鎢酸等，則沈澱。加輕金屬鹽（如 $NaCl$, $MgSO_4$ ）或銨鹽（如 $(NH_4)_2SO_4$ ），則析出。加鹼（ $Ba(OH)_2$ ）強熱或與酸（ H_2SO_4 ）共煮之，則加水分解，先生較簡單之蛋白質，終成種種鹵酸 (amino acid)。

硝酸兼有碲基與酸元，故為兩性體，與酸及鹽基作用，俱能生鹽。概為結晶，溶解於水，其鹽類常有佳味。

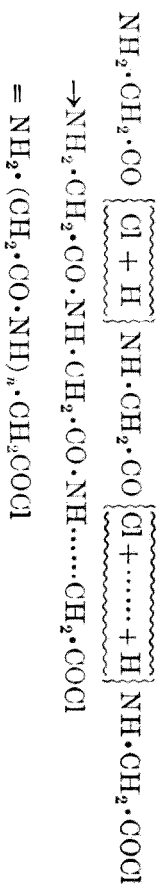
硝酸與氯化氫作用，則生硝酸基之氯化物。



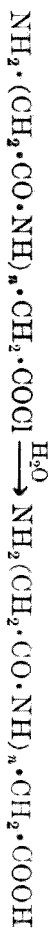
碲乙酸

氯化碲乙鹽

此物多數結合，而成分子量極大之複雜化合物。



加水分解，則生碲醯酸 (petide)。



碲醯酸加水分解，則復生原碲酸。

硝酸之性質，與蛋白質相類，其構造有密切之關係。故德國化學家斐西耶 (Fischer) 氏欲由硝酸合成蛋白質，得與由胰液加水分解所成者，有類似之性質。故主張蛋白質為多數硝酸分子結合之複雜物質。但近來亦有以為係環狀化合物者，尙未能確定。

(一) 蛋白素。蛋白素 (albumin) 為代表的之蛋白質，溶於純水，加熱則凝，可由血液、血漿、乳、植物種子中分離之。血液中有結晶性及無定形二種之蛋白素，其混合物於 75° — 85° 凝固。卵白中亦含結晶性及無定形二種，於 60° 凝固。

(二) 球素。球素 (globulin) 不溶於純水，而溶於強酸強鹽基之中性溶液。可由血液、卵乳、植物種子等中分離之。纖維母 (fibrinogen) 亦球素之一種，存於血液之中，為纖維質，出血時受養氣之作用則凝固。

(三) 酪素。酪素 (casein) 含於哺乳動物之乳汁中 (1.5 — 2%)，遇熱不凝，遇酸則凝固。牛乳酸敗則生乳酸，故酪素即凝固而沈澱。酪素為主要磷蛋白質 (phosphoprotein) 之一種。

(四) 荳素。荳素 (legumin) 與酪素相似，為荳類所含之主要蛋白質，大荳中約含 40% 。通

常植物性之蛋白質，營養值較小於動物性，而荳素則無遜色。加苦汁（鎂鹽）於大荳之汁，則荳素凝固而成荳腐。

（五）麩素。麩素 (gluten) 多含於小麥粉之中。盛小麥粉於布袋置水中而揉榨之，洗去澱粉，則得黏塊，即為麩素。以酸處理麩素，則得麩酸 (glutamic acid) $\text{HO}\cdot\text{CO}\cdot(\text{CH}_2)_2\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{COOH}$ ，為鹵酸之一。各種調味素之主成分均為麩酸之鈉鹽。

（六）血色素。血色素 (haemoglobin) 為血球素 (globin) 與血紅素 (haematin)（含鐵色素）之結合體，含於赤血球之中，為暗紅色之物質，易與氧化合而成鮮紅色，而此物又易放出養氣。故由呼吸入肺之養氣，即藉血色素之力運於體中。一氧化碳與疇氣之毒性，即因與赤血球結合，而失去此種作用所致。

蛋白質之中凡如球素分解時僅生鹵酸者，稱為單蛋白質 (simple protein)；如血色素由單蛋白質與他物質結合而成者，稱為結合蛋白質 (conjugated protein)。

（七）動物膠。將動物之皮膚、軟骨、結締組織等與水共同煮沸，蒸發其浸出液而乾燥之，則

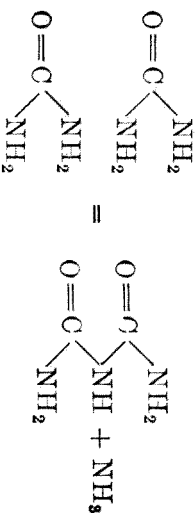
得暗褐色角狀之物質，可爲接合劑。脫色而精製之，則得動物膠 (gelatin)。爲無色透明之固體。可爲食品，亦可供照相乾板製造之用。

第十九章 尿素及尿酸

(1) 尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 。蛋白質在人體內分解所生之主物質，即為尿素 (urea)。吾人尿中含有 2—3% 之尿素。將尿蒸發，加濃硝酸於其殘滓，則變難溶性之硝酸鹽，取出以水溶之，加炭酸鉍分解之，由酒精提出，則得尿素。為無色針狀之結晶，易溶於水及酒精。由鹼或尿酵素 (urase) 之作用，分解而生硃精。

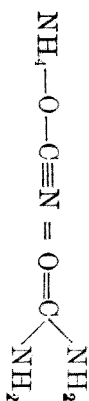
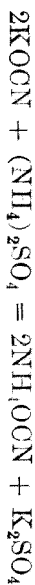


尿之臭氣即由於此。尿素加熱，則由其二分子失去一分子之硃精，而成雙尿素 (biuret)。

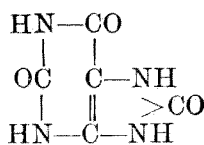


加硫酸銅溶液於雙尿素之鹼性溶液，則呈紅紫色，稱爲雙尿素反應 (bimurel reaction)。蛋白質亦呈此種反應。

尿素爲由動物體所得一種化合物，舊時以爲此等化合物，僅由生物之機能而生，非人力所能製成。1828年味勒 (Wöhler) 加硫酸銦於精酸鉀溶液而蒸發之，則先生精酸銦。此鹽爲尿素之異性體，蒸發之，則生分子內變化 (intramolecular change) 而成尿素。



尿酸之構造



(11) 尿酸 $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_4$ 。尿中尚含有少量物質。置尿於空氣中，久之則有淡黃色粉末析出，稱爲尿酸 (uric acid)。人類每日約排出一克。鳥類、爬蟲類之排泄物中，約含 90% 之尿酸鹽。通常以蛇之排泄物爲原料製之。尿酸難溶於水，可溶於濃硫酸，爲二鹽基性酸，成中性鹽與酸性鹽。

第二十章 營養化學

(一) 營養素。生活作用，不外物質之新陳代謝，及能之新陳代謝而已。欲營代謝作用，體內成分勢必消耗，須取償於食物以資補充。此種作用，稱為營養。供給營養之物質，稱為營養素 (Nutrient)。

食物之主要成分，為蛋白質、脂肪、碳水化合物，其營養作用如下：

(1) 蛋白質。為形成細胞因而肌肉、皮膚、器官及其他組織之要素。攝取消化之際，加水分解為硝酸而吸收之，入於細胞，更縮合為適於所需之蛋白質。過量則分解而為碳水化合物及脂肪。

(2) 脂肪。分解生熱，為供給能之本源。過量則藏於體內，以備不時之需。

(3) 碳水化合物。大部分迅速燃燒，供給必需之能，一部分化為肝糖，貯於肝臟之內，他一部分化為油脂。

食物完全燃燒後所餘之灰分，通常爲硫酸鹽類、磷酸鹽類、鈉、鉀、鎂、鈣、鐵等之氧化物及碳酸鹽等。蛋白質分解之時，常生硫酸及磷酸，過多則致中毒，而此等灰分可以使之中和，故生理上頗爲有用。磷爲腦與神經、精蟲等成分，故與腦力及生殖作用大有關係。鈣爲骨之成分。鐵爲血液中必要成分。碘爲甲狀腺及白血球中之成分。食鹽於刺戟心臟上，亦爲必要。

水分以運搬體內之物質，且助成化學作用，在生理上甚爲重要。但因供量甚多，不虞缺乏，故論營養化學時常略之。

(二) 食物之營養價值。食物對於營養上之價值，由在體內氧化時所生之熱量定之。此種熱量稱爲燃燒值 (fuel value)。燃燒值大者，營養值亦大。

1 克之燃燒值

蛋白質

4.1 大卡 (Cal.)

脂肪

9.3 大卡

碳水化合物

4.1 大卡

食物營養素及熱量表

食物		蛋白質	脂肪質	碳水化合物	每百克之熱	克量
植物性食物	米(糙)	8.4	2.5	71.6	351	Cal.
	米(白)	7.7	0.8	76.8	354	
	小麥	9.4	1.3	74.8	357	
	大豆(平均)	34.7	18.0	27.7	423	
	芥菜	2.5	0.1	5.3	33	
動物性食物	豬肉	14.0	28.1	—	319	
	牛肉	18.5	9.6	—	165	
	牛乳(平均)	8.5	3.8	4.9	70	(乳糖)
	雞卵(平均)	13.2	10.7	1.8	116	

維持健康上必需之食量，稱為保健食量。標準不一，或以營養素之量，或以燃燒值表之。保健食量因人之體格及環境而不同。大約成人每日需蛋白質 100 克，脂肪 56 克，碳水化合物 450 克。如就總

熱量言之，約需2600大卡。但須含必要之蛋白質在內。

蛋白質在體內分解可得脂肪與碳水化合物。而脂肪、碳水化合物及其他有機物不能在體內直接合成蛋白質，非自食物中攝取不可。蛋白質之功用，在於分解為生理上必要之鹵酸，故其營養價值因品質不同。動物膠不含有此等鹵酸，雖為蛋白質，在營養上則無價值。

(三) 活力素。 輒近由飼養動物發見一驚人之事實，即如僅將通常所謂營養素由化學上製成純粹成分，無論如何選擇優良品質，調合適當分量，並使發生充分之熱量，決不能使動物完全發育。故知食物中尚含有營養上必不可缺之新要素，稱為活力素 (vitamin)。此物有促進生長發育之能力，並能抵抗特種疾病。缺乏此等活力素所致之特種疾病，統稱為活力素缺乏症 (avitaminosis)。補充相當之活力素，可以治愈。故在生理化學 (physiological chemistry) 上極為重要。

(1) 甲種活力素 (vitamin A)。 溶存於鱈肝油、牛乳脂、卵黃油中，植物性脂油及豚脂等中缺之。可溶於脂肪，蒸餾則得之，亦稱脂溶性甲 (fat-soluble A)，有抵抗乾性眼結膜炎之特效。由鱈肝油取出者，為黃色飴狀之物質，富有滋補性。

(2) 乙種活力素 (vitamin B)。含於穀類菜蔬，尤以米糠之中為多。可溶於水，亦稱水溶性乙 (water-soluble B)，有抵抗腳氣病之特效。去糠精白之米，已失此種成分，故常食白米者，易患腳氣病。市販之稻素 (oryzalin) 糠精等即此乙種活力素之製品。

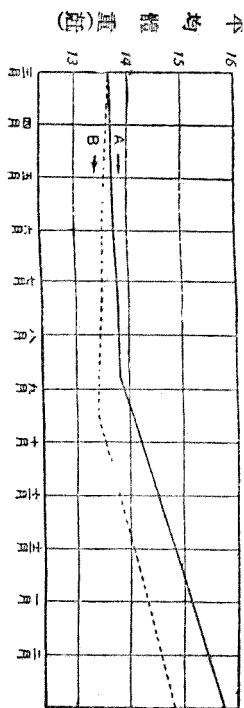


圖12. 乙種活力素對於小兒成長之影響

養育院兒童十人(自四歲至十歲)。(A)自三月至九月一日給與乙種活力素三克，自十月至翌年二月給與五克，(B)不給與者之比較表。

(3) 丙種活力素 (vitamin C)。含於菜蔬果實之中。可溶於水，亦稱水溶性丙 (water-

soluble C) 有抵抗壞血病之特效。檸檬、柑、橘中含此最多。

(4) 丁種活力素 (vitamin D)。肝油中含量最多，使肝油成爲鈣鹽而後以木酮提取之。亦溶於脂肪，有抵抗佝僂病之特效，昔以甲種活力素爲有抗佝僂病之效力者，實因丁種活力素並存其中故也。

(5) 戊種活力素 (vitamin E)。存於植物，尤以小麥胚油中爲多。可溶於脂肪，爲生殖腺之發育及作用上必需之要素。有抗兩性不育症之力。

活力素之化學組成，尙未明瞭。甲種活力素對熱較爲穩定，但在高溫中易受氧化而致破壞。如在低溫（40度）中，則雖使乾燥仍能存在。又能抵抗鹼化，例如將油與苛性鈉共熱，則甲種活力素移存於未受鹼化之部分中。乙種活力素對於熱及藥品之抵抗力較強。在100度不受弱酸之影響，但遇稀薄之鹼，亦即失其效力。丙種活力素易受熱之影響，尤以養氣存在時爲甚，故加熱烹調，即易消失。丁種活力素對熱較爲穩定。戊種活力素對於熱、光、空氣及一般化學反應，均甚穩定。

又有一種稱爲維生素 (Bios) 者，爲酵母榮養上必需之成分。

(四) 酵素。生物體內蛋白質、脂肪、澱粉等比較複雜之化合物分解為簡單者之時，或由簡單之化合物成為複雜者之時，常有一種物質為此等化學變化之媒介，稱為酵素 (enzyme)。酵素者，由生活細胞之原形質所成有機性之膠狀物質，對於化學反應呈觸媒作用者之總稱也。酵素之性質如下：

(1) 通常酵素在40度內外，作用最為活潑；熱至60—70度以上則分解；冷至零度以下則失其作用，溫度高則恢復其活動力。

(2) 對於生物有毒之物質如精化氫等，對於酵素亦呈毒性。

(3) 酵素之作用，係對於特種物質而起，一種酵素對於一種基質 (substract) 呈觸媒之作用，其關係恰與鑰與鎖相同。例如轉化酵素，只能使蔗糖變為葡萄糖與果糖是也。

酵素之作用雖甚顯著，而其自身為何種化合物，則至今尚未確定，因純粹之酵素甚難取出之故。從前認酵素為蛋白質之一種，但據近來實驗知其不確。(尉爾斯塔脫 Willstätter 氏用吸著法精製解脂素及糖酵素 saccharase，知不含蛋白質及碳水化物。)

(五) 消化作用。食物中之榮養分，通常不能直接透過消化器之膜壁；須經種種變化使成可溶性而後始被吸收。此時所生之變化，稱爲消化 (digestion)。消化作用可分爲器械的與化學的兩種。化學的消化作用以消化器內分泌液中所含之酵素爲主。

食物入口，則由頷下腺、耳下腺、舌下腺等分泌唾液，由所含唾液素 (ptyalin) 之作用，將一部分澱粉分解爲糊精與麥芽糖。及咽下於胃，由胃中之鹽酸與胃液中之胃液素 (pepsin) 共同作用，將蛋白質分解。胃液中又含有解脂素 (lipase)，將脂肪分解爲脂肪酸及甘油。食物至十二指腸時，與胰液接觸，受其中所含解脂素及化糖素 (diastase) 之作用，將脂肪及澱粉分解。又受胰液素 (trypsin) 在鹼性液中之強力作用，而分解蛋白質爲硃酸。更由小腸黏膜所分泌腸液中之各種酵素 (erepsin, lactase——乳酵素, invertase——轉化酵素等) 將蛋白質、蔗糖、乳糖等再行分解。

總之食物在消化器內經種種酵素之作用使蛋白質變爲硃酸，碳水化合物變爲單糖類，脂肪變爲脂肪酸與甘油而被吸收。

(六) 抗酵素及助酵素。吾人體內含有分解蛋白質、脂肪、碳水化合物之酵素，死後及饑餓之

際，則由自己消化分解體內之組織。然在平時，則不呈此種現象。蓋因體中另有一種酵素能抗制此種作用。此種酵素，稱爲抗酵素 (anti-enzyme)。

反之體內又有一種能促進酵素作用之酵素，稱爲助酵素 (coenzyme)。更有促進助酵素作用之酵素，稱爲類酵素 (zymoid)。

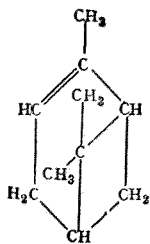
酵素、抗酵素、助酵素、類酵素相維相制，而營完滿之生活作用。

第二十一章 精油類及樟腦類

第一節 精油類

(一) 精油。植物之各部分，多含有特種香氣之物質。通水蒸氣於此等物質而蒸餾之，冷凝其所生之蒸氣，則得難溶於水之油狀液。有時僅用壓榨法或以二硫化碳為溶媒而浸出之。此種油類與脂肪異，有揮發性，稱為精油 (essential oil)。為香水香油之原料。

(二) 松脂油。通水蒸氣於松柏科植物幹內所生之液汁及樹脂而蒸餾之，則得松脂油 (terpentine oil) 而餘松脂 (colophony)。此種精油為無色液體，有特種香氣，其成分隨原料而不同，但多含松類 (terpen) $(C_5H_8)_2$ 之碳氫化合物。其中主



松 精

要成分稱爲松精 (pinen) $C_{10}H_{16}$ 。

松脂油不溶於水，而溶於酒精及醚。在空氣中吸收養氣，漸變黃色黏稠而化爲樹脂。能溶解磷、硫、樹脂、彈性樹膠等。爲假漆、人造樟腦之原料，又可爲防腐劑。

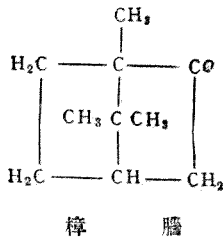
(三) 彈性樹膠 (C_8H_8)。列開熱帶所產種種橡樹之幹，而集其所分泌之乳，而使之乾固，卽成彈性樹膠 (caoutchouc)。爲無色無定形之塊，富有彈性，熱至 120 度則失。彈性樹膠溶解於二硫化碳、安息油、松脂油等，其溶液可製防水布。

使彈性樹膠吸收適量之硫磺，則增加耐久性，難受氣候變化，稱爲含硫樹膠 (vulcanized caoutchouc)。普通之橡皮管、橡皮輪，皆以此製之。加多量硫磺於彈性樹膠，於高溫度混和之，則得黑色角狀之物質，稱爲硬膠 (ebonite)，用爲電之絕緣體。

近年用丁二烯或甲基丁二烯等爲原料 (參閱第二十頁)，與鈉置閉管中共熱 60 度至 50 小時，則聚合而成人造彈性樹膠。

第二節 樟腦類

(1) 樟腦 $C_{10}H_{16}O$ 。通水蒸氣於樟樹而蒸餾之，則得樟腦 (camphor)。由昇華法精製之。

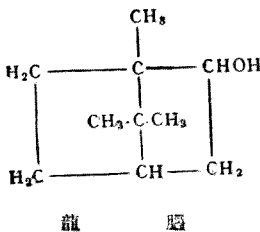


樟腦為無色柱狀結晶，融點 175 度，沸點 204 度，有特殊之香氣，即常溫亦易揮發，不溶於水，而溶於酒精及醚。有酮基，還元之則變為龍腦。以硝酸氧化之，則變為樟腦酸 (camphoric acid) $C_9H_{14}(COOH)_2$ 可為香料及防腐劑，其酒精溶液稱為樟腦酊 (tincture of camphor)，醫藥上用之。工業上可供爆發

藥及賽璐珞之製造，用途甚廣。

(2) 龍腦 $C_{10}H_{17}OH$ 。龍腦 (borneol) 存於南洋婆羅洲龍

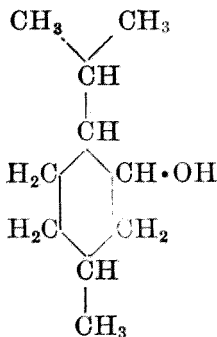
腦樹之中，為無色結晶，其香氣與樟腦相似，亦易昇華。難溶於水，而溶於酒精。有第二醇基，氧化則成樟腦。供香料及醫藥之用。



(三) 人造樟腦。近年以松精為原料，可以合成樟腦。一法以松精與醋酸共熱百度至36小

時，則得醋酸龍腦，鹼化之使生龍腦，氧化則生樟腦。

(四) 薄荷腦 $C_{10}H_{19}OH$ 薄荷腦(menthol)



薄荷腦

為薄荷油之主成分，冷凝薄荷油則薄荷腦析出。為無色之結晶，其香味與薄荷同，不溶於水，而溶於酒精及醚。為第二醇，氧化則生薄荷酮(menthone) $C_{10}H_{18}O$ 。供香料及醫藥之用。

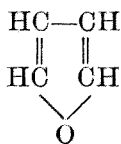
第二十二章 異環化合物

異環化合物之母體環中所含各原子之數，以伍陸等數字表之，例如一氧伍環 (furfan)

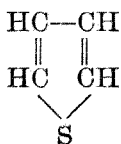
C_4H_4O 一硫伍環 (thiophen) C_4H_4S 一氮伍環 (pyrrol) C_4H_4NH 等，陸環特稱異焗，例如一氮異焗 (pyridin) C_5H_5N 是也。

一氧伍環、一硫伍環、一氮伍環均為液體，其構造式如下：

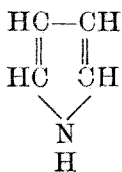
(1) 一氧伍環



(2) 一硫伍環



(3) 一氮伍環



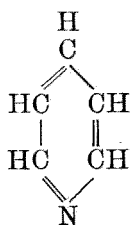
(一) 一氮異焗 (pyridin) C_5H_5N 。存於煤焦油之輕油及骨油中，又烟草之烟及市販烟精中亦有之。為無色液體，有特臭，與水自由混和，呈鹽基性。與亞鐵靖酸及昇汞作用，生不溶性之鹽或添加物。對於硝酸硫酸之作用與芳香族之化合物相同。

(二) 一氮己異焗 (piperidin) $C_6H_{11}N$ 。一氮異焗還元，添加六個氫原子，則得一氮己異焗。此物為胡椒之主成分，係無色液體，有胡椒之臭氣。呈強鹽基性，於彈性樹膠加硫之際，可用為觸媒。

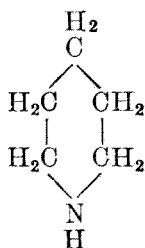
(三) 一氮異駢焗 (quinoline) C_9H_7N 。由雞那霜乾餾得之，亦存於煤焦油、骨油等中有特殊臭氣，為一價鹽基，生難溶之重鉻酸鹽 $(C_9H_7N)_2 \cdot H_2Cr_2O_7$ 。

以上三物之構造如下：

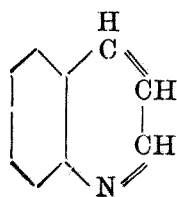
(1) 一氮異焗



(2) 一氮己異焗



(3) 一氮異駢烯



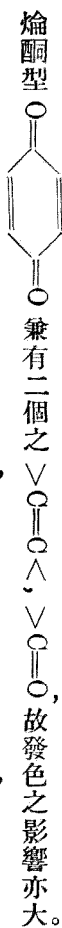
第二十三章 色染化學

利用化合物之色以塗染器具或布帛之物質，可分爲顏料 (pigment) 及染料 (dyes) 兩種。顏料如鉛白、鋅白、朱、羣青等，以無機化合物爲主。染料則以有機化合物爲主。

古時染料大抵採自植物，如藍草、紅花、茜根、鬱金之類，種類有限。1856年英之化學者拍翠氏 (W. R. Perkin) 以十八歲之青年偶然由煥碲之氧化，發見一種染料。至於今日，所發見之染料達萬種以上。此等染料之主要原料爲煤焦油，故亦稱煤焦油染料。即天然染料如藍靛、茜素等均能由人工合成。

(一) 發色團與助色團。就有色之化合物研究，知其與分子構造有密切之關係。能使化合物呈色之原子團，稱爲發色團 (chromophore)。其主要者如次：





化合物之中有與發色團結合而仍無色者，又有雖有色而無染色力者，須與他種之原子團結合而後能顯其色而成染料。此種原子團，稱為助色團 (auxochrome)。鹵基 NH_2 與氫氧基 $-\text{OH}$ 其
 主要者也。

通常羊毛與絲易染，而纖維素則難染。因毛絲均屬蛋白質，為兩性物質，故易與鹵基 NH_2 或
 氫氧基 $-\text{OH}$ 之鹽基性或酸性染料化合，而纖維素則單吸著染料或成固溶體而已。

(二) 染料之種類。 染料由染色上之關係分類如下：

(1) 直接染料。 能直接染於纖維之染料，稱為直接染料 (substantive dyes)。剛果染料類 (Congo group) 屬之。用時或加硫酸氫鈉、醋酸、酒石酸等使成微酸性，或加石鹼、磷酸鈉等使成微鹽基性，始易著色。又因預防染色之速度減退而生斑點，常加食鹽、硫酸鈉、硫酸鎂等，故亦稱鹽類染料。適於染木棉、麻等，不適於毛絲。

(2) 媒染染料。 須有媒介物質始能染於纖維之染料，稱為媒染染料 (mordant dyes)。

茜素染料屬之。此種媒介物質，對於纖維及染料，雙方均能固著，故稱爲媒染劑 (mordant)。染料爲酸性時，以鋁鹽、鉻鹽等加水分解則生鹽基者爲媒染劑；如爲鹽基性時，則以鞣酸、粉紅鹽等爲媒染劑。

(3) 酸性染料。助色團含有酸根之染料，稱爲酸性染料 (acid dyes)。苦味酸、聯氮染料等屬之。適於染毛絲等，不適於棉。

(4) 鹽基性染料。助色團含有鹽基根之染料，稱爲鹽基性染料 (basic dyes)。如洋紅 (fuchsin) 等屬之。毛絲等可以直接染色，特適於毛，至於棉則須以鞣質爲媒染劑。

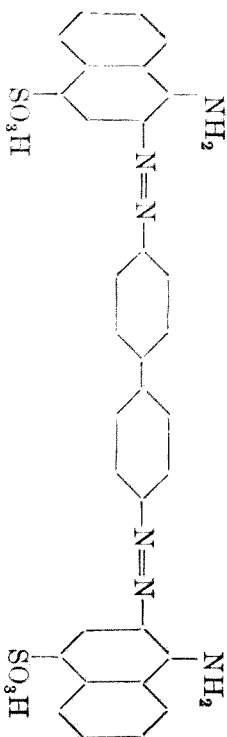
(5) 甕染料。自身無染色力，須先還元使之固著，而後由氧化使之發色之染料，稱爲甕染料 (vat dyes)。藍靛屬之。適於染棉及絲。

(6) 硫化染料。溶於硫化鹼之溶液中而施染之染料，稱爲硫化染料 (sulphide dyes)。特適於染棉。

(三) 聯氮色素。聯氮色素 (azo-dyes) 爲聯氮烴 (azobenzene) $C_{12}H_{10} \cdot N=N \cdot C_6H_5$ 之誘

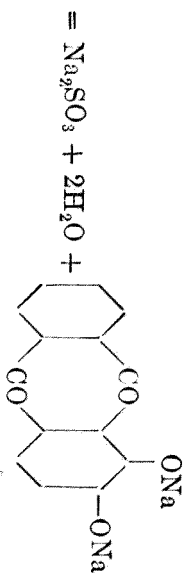
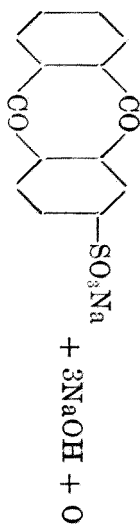
導體，加烱屬硃類之鹽酸鹽於氯化重氮烱 $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl$ 而熱之，或將烱醇使化爲鈉鹽或磺酸鹽，與氯化重氮烱作用，而後由鹽析法製之。

例如剛果紅 (Congo red)，在酸則呈藍色，在鹼則呈紅色。



剛果紅之構造式

(四) 茜素。昔時將茜根加水分解，則得茜素 (alizarine)；但可由人工合成之。工業上先將參烱變爲參烱酮，而後使成磺酸，將此物與苛性鈉共熔以製之。此時由反應所生之輕氣，以氯酸鉀氧化之。



加酸於生成物，則茜素沈澱。

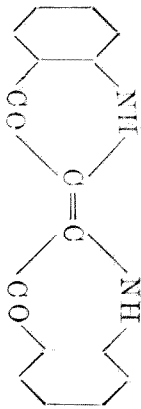
茜素由醇液中使之結晶，則得黃紅色之柱狀物質，融點 289 至 290 度。在高溫度則昇華而成橙黃色之針狀結晶。如加其他金屬鹽類於茜素之鈉鹽，則得沈澱，即所謂沈澱色素 (Lake) 是也。由金屬之

種類而色不同。凡酸性染料與金屬之氫氧化物結合，則呈有色物質，總稱沈澱色素。

金屬	沈澱色素
Ca, Ba	褐
Al, Sn	紅
Fe ⁺⁺	紫
Fe ⁺⁺⁺	暗紫

(五) 三燐甲烷色素。三燐甲烷 (triphenylmethane) (C_6H_5)₃CH 之誘導體中有多數之色素，成爲一族，稱爲三燐甲烷色素 (triphenylmethane dyes)。最初拍琴氏所發明，燐鹵紫及洋紅、甲基紫等均屬之。

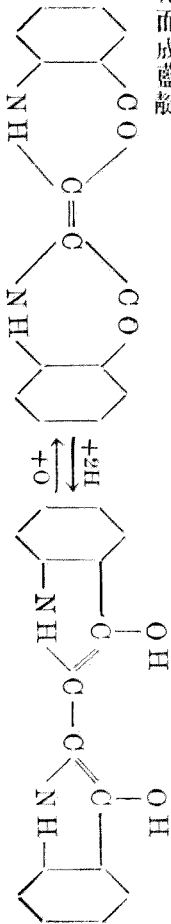
(六) 藍靛 $C_{16}H_{16}N_2O_2$ 。藍靛 (indigo blue) 存於藍草之中，近日則由駢燐與醋酸爲原料而合成之。據 1880 年拜耳 (Bayer) 氏之研究，其構造式如上。



藍靛之構造式

以鋅末與石灰乳還元藍靛，則變爲白色結晶體之白藍 (indigo white) $C_{16}H_{12}N_2O_2$ 。白藍之鹼溶液，在空氣中易受氧化而成藍靛。

白藍 (indigo white) $C_{16}H_{12}N_2O_2$ 白藍之鹼溶液，在空



藍靛

白藍

藍靛不溶於水，使用之時須先使變爲白藍。白藍無色，溶於鹼性液中。將布浸於此液而乾之，則由空氣中之養氣氧化，生藍靛而固著於纖維之上。

第二十四章 植物鹼類

植物中所含鹽基性物質，總稱爲植物鹼(alkaloid)。皆含有氮。構造式均複雜。

植物鹼可用稀酸由植物體溶出，加鹼以分離之。加鞣酸、磷鉬酸、磷錳酸、鉍氯氨酸、苦味酸、碘化銻鉀等於植物鹼之水溶液，則生沈澱。故此等試藥，稱爲植物鹼試藥。

植物鹼有強苦味，多有劇毒，難溶於水，而溶於酒精，及其他有機溶媒，呈強烈之生理作用，微量每足致死。但如使用適當，則爲貴重之藥品。植物鹼之水溶液，呈鹼性，與酸化合則成鹽。鹽溶於水，醫藥上大抵使成硫酸鹽、鹽酸鹽等而用之，以在體內易溶解而被吸收也。解毒之法，務使變成不溶性之沈澱。茶可解毒，即因中含鞣質，能使植物鹼沈澱不易吸收之故。

(1) 菸鹼 $C_{10}H_{14}N_2$ 。煙草含有菸鹼(nicotine)。純粹者爲無色、無臭之液體，在空氣中漸變褐色而生菸臭。有劇毒，但點火則大部分分解。

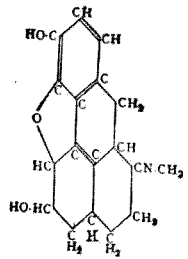
(二) 顛茄精 $C_{17}H_{23}NO_3$ 顛茄精 (atropin) 亦有劇毒。其硫酸鹽有擴大腫孔之作用，眼科上用之。

(三) 咖啡精 $C_8H_{10}N_4O_2$ 咖啡精 (caffeine) 亦稱茶素 (theine)。純粹者為針狀之結晶，有苦味，乾茶葉中約含 3%，咖啡莖中約含 0.5% 之茶素。有興奮作用，其鹽酸鹽用為局部麻醉劑。

(四) 雞那霜 $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot 3H_2O$ 雞那霜 (quinine) 含於熱帶植物雞那樹皮之中。水溶液生螢光，其鹽酸鹽或硫酸鹽皆為解熱劑，有治瘧之特效，故亦稱治瘧鹼。

(五) 番木鱈鹼 $C_{21}H_{22}N_2O_2$ 番木鱈鹼 (strychnine) 含於番木鱈之果實中，為柱狀結晶，微溶於水，有劇毒。加濃硫酸於其粉末，更加重鉻酸鉀之粉末，則呈濃紫色，經紅色變為黃色。醫藥上用為神經興奮劑及強心劑。

(六) 罌粟鹼 $C_{17}H_{19}NO_3$ 罌粟鹼 (morphine) 亦稱嗎啡，與脂肪、樹脂酸、樹脂膠等共存於罌粟之中。嗎啡為無色結晶，有劇毒，但如僅用少量，可以鎮痛催眠。其鹽酸鹽及硫酸鹽，為貴重之



罌 粟 鹼

煙禍仍蔓延全國，非急起禁絕不可。

麻醉劑。加三氯化鐵於嗎啡及其鹽類之水溶液，則呈藍色。

剝開未熟之罌粟果實，則分泌一種之液汁，乾燥之則得鴉片 (opium)。其中含有嗎啡等植物鹼類二十餘種，極有毒害。英人首先輸鴉片於我國，以弱我民族，釀成國恥。上有名之鴉片戰爭，至今

