

661

T7.2

工學小叢書

有機工業藥品

朱積煊編著

國立中央圖書館台灣分館



3 1111 003699293

商務印書館發行

國立臺灣圖書館典藏
由國家圖書館數位化

工學小叢書

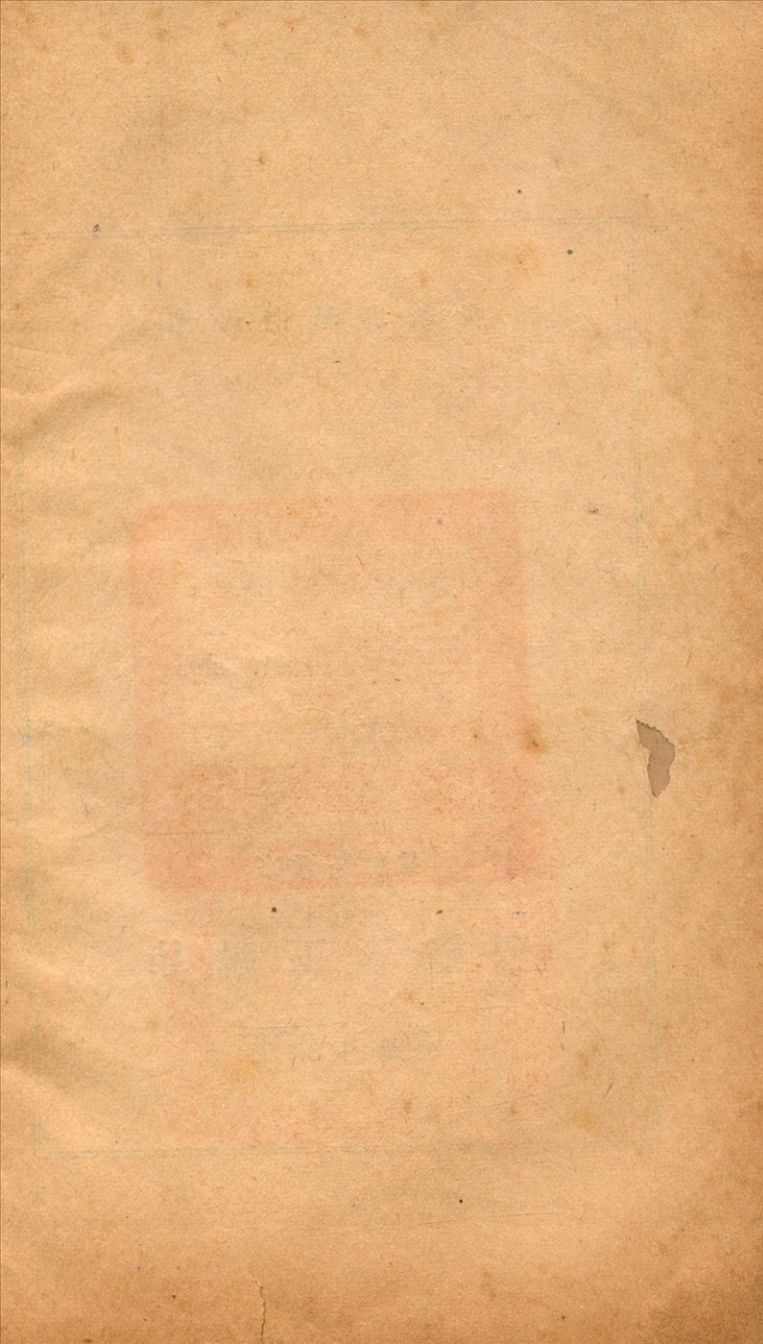
有機工業藥品

朱積煊編著



商務印書館發行





目 錄

第一章	引言	1
第二章	溶劑及液體燃料	4
	引言 乙醚 苯 甲苯 丙酮 氯仿 四氯化 碳 二氯化乙烯 四氯乙炔 甲醇 乙醇 苯甲醇 三聚乙醛 乙酸甲酯 乙酸乙酯	
第三章	炸藥及毒氣	25
	引言 硝化甘油 三硝基酚 三硝基甲苯 氯 化碳醯 硫酸二甲酯	
第四章	合成藥與保藏劑	32
	引言 乙醛 三氯乙醛 碘仿 酚 乙醯苯胺 苯乙酮 水楊酸 亞硝酸乙酯 乙烯 苯甲 酸 萘	
第五章	冷凍劑及抗凍劑	48

引言 氯甲烷 氯乙烷 乙二醇 甘油

第六章 調味品.....54

引言 蔗糖 葡萄糖 甜精 酒石酸 檸檬酸
蘋果酸 味精

第七章 合成香料與染料67

引言 香蘭精 安息香 苯乙酸 苯丙烯酸乙
酯 丁酸乙酯 酸性蒽紅 G 直接深黑 EW
甲基橙 剛果紅 橙黃 IV 不褪黃 不褪
鮮黃 G 二甲苯藍 VS 硫化黑 T 靛藍 蔥褐
FF 沒食子藍

第八章 染色之媒染品與助劑 100

引言 醋酸 鞣酸 甲酸 草酸 乳酸

第九章 人造樹脂的原料 108

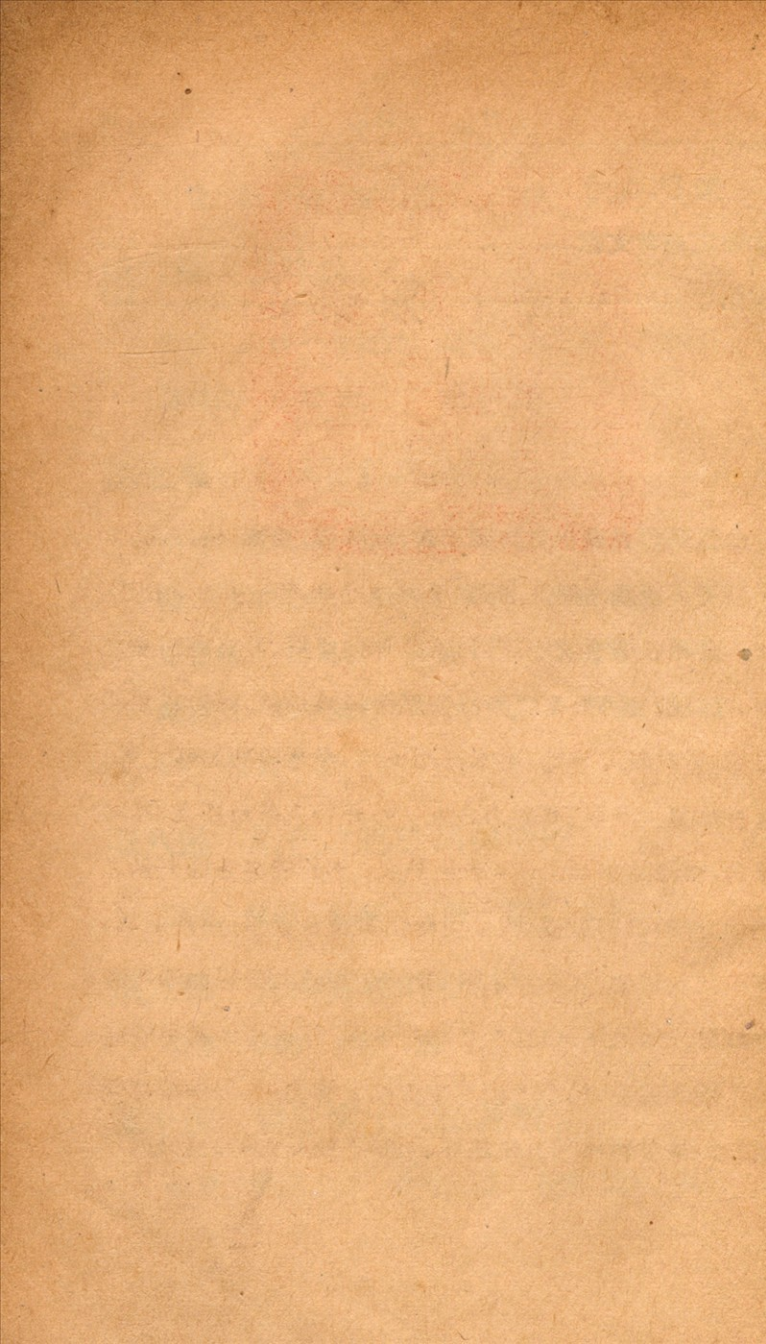
引言 甲醛 甲酚 脲

第十章 攝影術上之顯影劑 114

引言 對氨基酚 磷苯二酚 對苯二酚 苯三

酚 [1, 2, 3]

本書之參考文獻.....	120
索引.....	121



661

22553

T7.2

有機工業藥品

第一章 引言

有機化合物之應用於各種工業上者，均可稱為有機工業藥品。其應用之範圍至廣，如橡膠、油漆、假漆、假象牙以及人造絲之製造，油脂、香料或生藥有效成分之提製，無不需用各種有機藥品，以為溶劑或原料。而有機溶劑之中，有幾種且可將來供作液體燃料以為加熱、動力或照明之用。昔時殺人爭地，由木石而戈弓，今者除有鎗礮之外，且有炸藥與毒氣；其威力之大，誠非昔人夢想所及。往時醫病，須賴草根樹皮，今者化學家，不特能從各種天然之藥物，提製其有效成分，且復發明無數合成藥，用治疾病，無不顯其特效。為衛生之計，食物除用防腐藥品如苯甲酸或柳酸以保藏外，復有冷藏法之發明；即使用如氯甲烷或氯乙烷之藥品，於冷凍機中重復經各種變化，以維持其低溫。於是食物得可久長貯存，同時不致受天時之影響，可

將鮮果或魚蝦等之鮮貨，分發各地，決無腐爛之弊。但吾人享受此種賜予尚不滿足，又須添用調味品，或甜或鹹或酸或鮮，以滿足其味覺之神經；尤喜用香料以求快感。化學家竟又有鮮美之味精，甜蜜之蔗糖或甜精以及各種花果香之香料之製成，以償吾人之願。

除上述種種之外，又有所謂合成染料者，亦無不為有機化合物所製成，其鮮豔遠過虹霓。用染布匹、羊毛、絲綢，各色咸備；且美麗堪愛。如有不能直接染色於各種纖維上者，則可使用媒染劑，並用種種助劑，於是其染得之色彩，愈形雅麗也。

當有機化合物如甲醛與酚或脲等共作用之，則可製成人造樹脂。着以染料或金屬粉末，可塑成電木與電玉，其堅如烏木，光如琥珀；仿造珍奇之象牙、珊瑚或瑪瑙，莫不相宜。其在電的方面之貢獻尤多，因其為適宜之絕緣體也。

有機工業藥品之應用，尚不僅此也；如攝影術上所用之底片，若不經顯影劑如麥托爾(metol)、氫化醌(hydroquinone)或派洛(pyro)之洗滌，即不能顯其影也。

有機工業藥品之功用，既如是之廣，與吾人日常生活

又如是之切。故研究其各種藥品之製造，殊爲必需之事。於是作者乃有本書——有機工業藥品——之編，以供同好參考。惟一種藥品，其用途大多無限止。如苯爲製造苯胺染料及其他芳香族碳氫化合物之基本原料，又常用作樹脂或油脂之溶劑，以及電動機之燃料。化粧品中常用之甘油，除供機車冰點之降低，醫藥品之配製，又常供製強烈之炸藥硝化甘油；而硝化甘油又可治心臟病也。吐酒石在醫藥上爲一種催吐劑，而在染色工業上爲一種著名之媒染劑。茲欲按其用途分類，殊非易事。但按化學的構成而分類，則對於初習者，每無興味，致有未能引起其進而研究之遺憾。故本書爲便利參考起見，姑仍按其主要用途而分若干章焉。

第二章 溶劑及液體燃料

凡用以溶解他種物質之液體，稱之爲溶劑(solvent)，其被溶解之物質，稱爲溶質(solute)。惟其溶解率各不相同，各因其特有之性質而差異。至所謂良溶劑者，係指其能溶解多種物質，且爲量甚多者而言。

溶劑除水之外，在有機工業藥品中，當推乙醇（通稱酒精）。他如丙酮、乙醚、四氯化碳、苯以及各種醇類之乙酸酯類，在各種工業上亦常用之。近年來無色氯化有機溶劑，如二氯化乙烯或四氯乙炔，於油脂、油漆及橡膠工業之結合上，尤廣採用。因其無可燃之特性，且對水解有抵抗性，其蒸氣與空氣共混和，不生爆炸，對化學工廠之金屬部分，又無侵蝕之弊也。

溶劑之應用，至廣至繁。在油脂工業上，或由植物中提取芳香之精，治病之品，固須常用溶劑。卽如橡膠、油漆、假漆、假象牙、電木、電玉以及人造絲之製造，清潔劑之配製，亦無不大量需用溶劑。

661
22553 T7.2

溶劑之中，又有數者如乙醇或苯，於將來有供作液體燃料之可能，故本章將同時兼論液體燃料。因其於氧存在燃燒時，有熱發生，利用其熱可供加熱、動力或照明之用。茲將數種液體燃料之熱值，列表如次，以供比較。

液體燃料熱值之比較表

品 別	熱 值(單 位 B. T. U.)	
	每 磅	每 加 侖
酒精(工業用的), 比重 0.822	9,758	80,200
苯, 比重 0.883	17,100	150,000
汽油, 比重 0.704	18,500	130,240

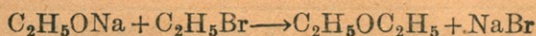
緣近代因汽車、飛機以及一切機械工業之發達，故液體燃料之需要，亦形激增。液體燃料，除天然產之石油外，爭從合成著手；蓋天然產額，勢將不足以供將來之需求。當乙炔受高溫之影響，即起聚合作用而成液體碳化氫，主為苯。又一氧化碳(水煤氣)與氫在高溫及高壓下，受催化劑之作用，則可生成甲醇及合成汽油；前者為工業原料及溶劑，後者之成分，亦係碳化氫物，適為燃料之用。油脂或樹脂受高溫之加熱，亦即分解為液體之碳化氫物。煤在高壓高溫中受氫之作用，亦易為液體。凡此種種均為製取液體燃料之方法，惟成本過高，引為缺憾；故其在工業上之

製造，尚待研究。至本章所述者，僅與溶劑有關係者耳。

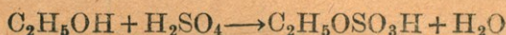
乙醚

Ethyl ether $C_2H_5OC_2H_5$

製法 乙醚通稱醚。係乙醇鈉與溴乙烷共作用而成：

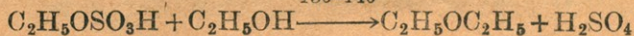


又可以乙醇偕硫酸共熱而得，由本法所得者，通稱硫酸乙醚，其化學反應式，有如次示：



硫酸氫乙酯

130-140°



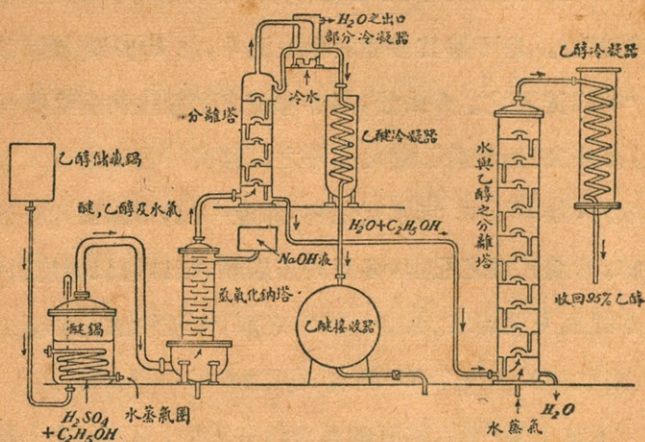
乙醚

本法在實驗室及工業上均採用之。實驗室中製造時，先取乙醇(95%)50 cc. 盛於500 cc. 圓底燒瓶。瓶口塞一木塞，分別配以導汽管、分液漏斗與溫度計。溫度計之末端，幾達瓶底；分液漏斗之頸浸於乙醇之中。導汽管與冷凝器相接，以備行傾斜蒸餾；末端接一燒瓶，浸於冰中，以供承接蒸餾物乙醚之用。用器準備完畢，乃隨振盪，先滴加濃硫酸50 cc.，然後於附有石棉之鐵絲網上加熱，及溫度昇達140°C.，乃由分液漏斗注加乙醇(95%)100 cc.，以乙醚適

可繼續蒸出爲度。但溫度之變遷，須加以注意，使其處於 $140-150^{\circ}\text{C}$. 之間。當乙醇加畢後，又繼續加熱十分鐘。如是所得之蒸餾物，並非爲純乙醚，尙含有乙醇、水及亞硫酸等雜質。是可將其移盛於分液漏斗，加 10% 苛性鈉液 35 cc. 以洗滌之。分去後，用等容積之濃氯化鈣液又行洗滌，再分去。然後將乙醚由漏斗之口移盛於乾燥之有木塞之瓶內，加 15 gm. 無水氯化鈣，靜置一夜，以除去水分及乙醇。乃將乾燥之乙醚，移傾於蒸餾瓶，瓶口配以溫度計，於水溫鍋上蒸餾之。承接蒸餾物之瓶，宜浸於冰及食鹽之中。集取沸於 $33-38^{\circ}\text{C}$. 間者，得乙醚 40—50 gm.。

工業上製乙醚，其原理與實驗室者同。用器如第 1 圖所示。醚鍋中盛純濃硫酸，加以乙醇，靜置片刻後，則硫酸氫乙酯生成矣。鍋由通以水蒸氣之蒸氣圈加熱，其圈位於液面之下。溫度保持爲 130°C .。乃徐徐由乙醇儲藏鍋注加乙醇。於是醚鍋內發生氣體，含有乙醇、水、乙醚及少量之二氧化硫。後者於經過氫氧化鈉塔時，即與氫氧化鈉相作用而得除去。氣體繼續通過分離塔及部分冷凝器，則乙醚與乙醇及水得互相分離矣。水與乙醇之分離於另一塔中行之，可收回 95% 乙醇。乙醚鍋及各分離塔之溫度，宜慎

加調節。本法之進行可繼續數星期，而乙醚、乙醇與水之分離，得收繼續工作之效率。



第1圖 工業上製乙醚之用器

性質 乙醚為無色有流動性並香氣之液體。沸點 35°C ., 比重於 17.4°C . 為 0.72 。冷至 -80°C . 仍不凝固。可溶於乙醇，微溶於水。易揮發，可燃燒。其蒸氣與空氣相混和，最易爆炸；故於製造時尤宜注意，不使火焰與乙醚相遇。

用途 乙醚在油脂及製藥工業上，廣用作溶劑。本溶

劑與乙醇不同，於水中幾不溶，浮於液面；故乙醚借水溶液共振盪，即可將溶於水溶液之物質抽出。如溴水與乙醚共振盪之，其上層之醚，即呈紅色；至下層之水溶液，則變為無色；而此二層之分離，得用機械方法完成也。又乙醚之沸點甚低，當其浸出液經蒸餾之後，即可將乙醚收回，遺剩者即為欲浸出之物。

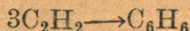
又染料工業上，膠棉(collodion)及無烟火藥之製造，亦常大量採用乙醚。於外科術上廣用為麻醉藥。

苯

Benzene C_6H_6

製法 苯係煤經乾餾所得之煤焦油(coal tar)行分餾而得。即煤焦油於分餾時，先蒸出輕油(在 $170^{\circ}C$.以下)。輕油重蒸餾之，集取於 $80-81^{\circ}C$.蒸出者，即得苯。每千磅煤焦油可得苯十六磅。

又可用乙炔加熱綜合而成：



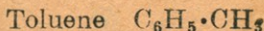
苯甲酸鈣借蘇打石灰(soda-lime)共乾餾之，亦可得苯，其化學反應式可如次示：



性質 苯爲無色液體，有似火油之臭氣，易著火，焰有濃烟。比重 0.8784，沸點 80.3°C.，熔點 5.5°C.。可溶於乙醇及乙醚。遇寒劑，則成結晶體。

用途 苯廣用作樹脂及油脂之溶劑。粗製者常用爲電動機之燃料，並爲製造苯胺染料 (aniline dyes) 及其他芳香族碳氫化合物之基本原料。

甲苯



製法 甲苯係煤焦油之輕油行分餾而得，每千磅煤焦油可得二磅半。又吐魯樹脂 (tolu resin) 行乾餾或甲苯甲酸 (toluic acid) 偕石灰共熱之，亦可製成。

性質 甲苯爲無色液體，比重於 15°C. 爲 0.87，沸點 110.7°C.，凝固點爲 -95.1°C.。可溶於乙醇、乙醚及苯。

用途 甲苯廣用作溶劑。爲香料工業上常用之半製品。又常用作 T. N. T. (三硝基甲苯) 炸藥及染料，並內燃機之燃料。

丙酮

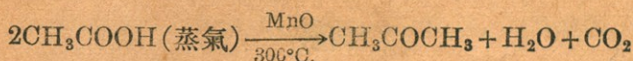
Acetone CH_3COCH_3

製法 丙酮爲乙酸鹽於惰氣流(氮或二氧化碳)中乾餾而得,其溫度應爲 $450-490^\circ\text{C}$., 所得幾爲理論產量:

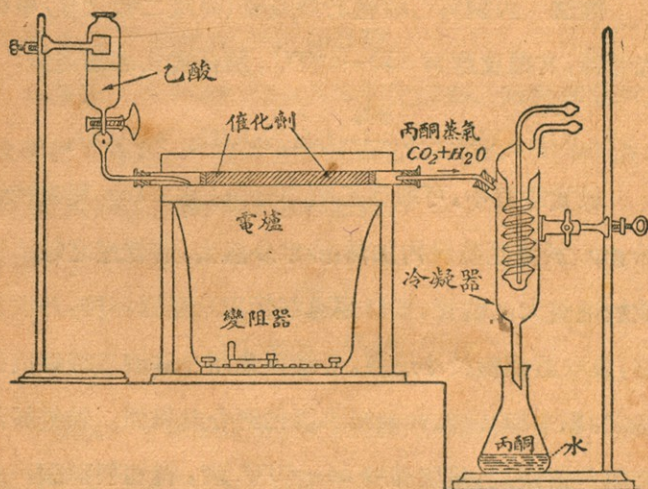


於實驗室中,可取冰乙酸 20 gm., 水 40 cc. 與碳酸銀 35 gm. 於瓷蒸發皿內加熱,待水分蒸去,將乾燥之餘渣移放於硬質大試驗管,管口用導氣管與冷凝器相接,乃慎加熱,集取蒸餾物於小燒瓶。蒸餾物先用少許濃碳酸鉀液洗滌之,以中和其酸。次加無水氯化鈣令其乾燥。然後於蒸餾瓶內蒸餾之,集取沸於 $54-60^\circ\text{C}$. 者,得粗製丙酮。此粗製丙酮若偕亞硫酸氫鈉飽和溶液,共振盪片刻後,卽有亞硫酸氫鈉丙酮爲晶體而析出。待晶體析出完全,過濾,用水洗淨,壓乾。乃偕少許飽和碳酸鈉液蒸餾之,其蒸出液用無水氯化鈣令其乾燥,卽得純丙酮。

近年且有更進步之方法之成功,卽將乙酸之蒸氣通入含有氧化錳(催化劑) MnO 之紅熱管,則於催化劑之表面,發生反應而成丙酮,是可用次式表示之:



其用器如第 2 圖所示。



第 2 圖 於 200—300°C. 用催化劑由乙酸製丙酮之用器

工業上製丙酮，除用上乙酸製造外，亦有用低級之玉蜀黍，以特別培養之微菌(*Clostridium acetobutylicum*)，使其發酵，於數日之後，其溶液即含約 2.5% 之丙酮，正丁醇及乙醇之混合物。此混合物可用分餾法以分離之。所得產物之產量之比例：正丁醇占 60 分，丙酮占 30 分，乙醇占 10 分。於大戰之際，曾大量用本法以製丙酮，供造無

烟火藥也。

又木材於乾餾之時，除得甲醇外，又有丙酮。丙醇[2]用硫酸與重鉻酸鉀氧化之，亦可製得丙酮。

性質 丙酮爲無色有特臭之流動性液體。沸點 56.3°C ., 比重於 15°C . 爲 0.792 。可溶於水、乙醚及乙醇。

用途 丙酮於工業上主用作溶劑，因其有大溶解之能力也。關於人造絲、硝化棉、假象牙及漆料等之製造，丙酮亦爲其重要之溶劑。至於氯仿、碘仿、炸藥及人造橡膠，亦常用本品造成之。

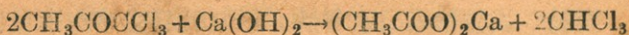
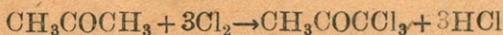
氯仿

Chloroform CHCl_3

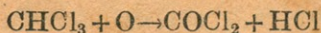
製法 氯仿學名三氯甲烷。係氯於日光下作用於甲烷或氯甲烷而製成。如以漂白粉加於乙醇或乙醛，則經蒸餾亦得氯仿。

取漂白粉(新製者) 100 gm . 用水 200 cc . 令其研爲漿質後，乃移盛於大圓底燒瓶，復用水 200 cc . 沖洗之，使漂白粉漿完全洗入於瓶內。瓶口配以有三孔之木塞，分別插入分液漏斗、蒸氣引入管及導氣管。導氣管與長冷凝器相

接。冷凝器之出口與盛有少許冰水之承接瓶相接。分液漏斗內盛丙酮 25 cc. 與水 50 cc. 之混合液。蒸氣引入管以備通水蒸氣而行水蒸汽蒸餾之用。準備完畢，乃徐徐將丙酮滴入漂白粉漿內，振盪之，氯仿即蒸餾而出。當丙酮加畢，而不復有熱量發生，即由蒸氣引入管通以水蒸汽，使氯仿完全收集於承接瓶內。是可用盛有水少許之試管，承接其冷凝器之出口以試之，如無重液體之存在，乃示蒸餾完全之證。於是其蒸餾物偕稀氫氧化鈉液於分液漏斗中共振盪之，將底層之氯仿放入於蒸餾瓶，加數枚無水氯化鈣，及溶液清澄，於水溫鍋上行蒸餾，集取其沸於 58—62°C. 間者，得氯仿約 20 gm.。



性質 氯仿為無色有甜味香氣之重液體。沸點 60—62°C.，比重 1.499。可溶於乙醇及乙醚，稍溶於水。易蒸發，但不易着火。於空氣或日光中，即漸分解而為鹽酸與氯化碳醯（即光氣，有劇毒）：



故供醫藥上麻醉用者，儲藏宜謹慎，以保存其純潔性也。

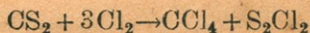
若加約2% 乙醇，則可增高其安定性。

用途 氯仿爲脂肪及其他物質常用之溶劑，於醫藥上作麻醉藥。

四氯化碳

Carbon tetrachloride CCl_4

製法 四氯化碳爲氯於日光下作用於甲烷最後之產物。工業上爲氯與二硫化碳共通入紅熾之瓦管，或通氯於含有碘少許之二硫化碳而製成；其反應式如次示：



性質 四氯化碳爲無色有芳香氣之重液體。沸點 $76-77^\circ\text{C}$., 比重1.5835。

用途 四氯化碳有溶解力，爲極優良之溶劑，大量供浸漬脂肪之用。又常用作滅火劑，可撲滅與水不相混合者，如汽油或油類之火災。亦有用製洗滌劑者。

二氯化乙烷

Ethylene dichloride $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$

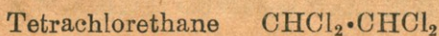
製法 俗稱荷蘭油 (Dutch liquid)。係氯作用於乙

炔，或乙烯於 0°C . 直接與氯共作用而成。

性質 二氯化乙烯爲無色重油液體，有似氯仿之香氣。於低溫可結晶，沸點 83.5°C .，比重於 0.4°C . 爲 1.2808。不溶於水，可溶於乙醇及乙醚。

用途 二氯化乙烯常用爲溶解油脂蠟及某種樹脂與膠類之溶劑。醫藥上又常用作麻醉藥。

四氯乙炔



製法 四氯乙炔爲氯於鐵催化劑存在時與乙炔共作用而成，乃經蒸餾以得。

性質 四氯乙炔爲無色有甜香及毒性之液體，無燃性。沸點 144°C .，比重 1.62。不溶於水，但溶於乙醇及乙醚。

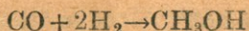
用途 四氯乙炔爲油脂及橡皮等優良之溶劑，對金屬無侵蝕性。常用造感光片、人造絲及用於飛機與汽車等之漆料。

甲醇

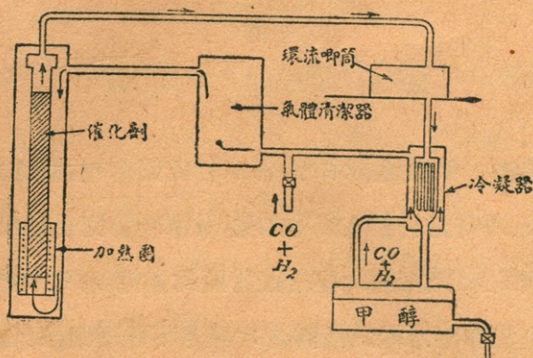
Methyl alcohol CH_3OH

製法 甲醇通稱木醇，係木材乾餾而得。法將木材放於鐵甌，乃密封於無空氣中加熱，及揮發物完全逸出為止。其餘渣為木炭。揮發物經冷凝器而為蒸餾物，其中之成分，有於室溫即能冷凝為液體者；但其不能凝固而仍為揮發性氣體者，則通入鐵甌之氣門，仍用以為燃料也。蒸餾物為焦油與含有約 1% 甲醇，5—8% 乙酸及 0.1% 丙酮之水溶液之混合物。靜置多時，除去焦油，乃將水溶液蒸餾之再除去遺留之焦油。加石灰中和其乙酸，並重行蒸餾，則乙酸鈣因非揮發物，仍遺留於鍋中，而水及甲醇均揮發而出，經冷凝器以收集之。此蒸餾物含有多量之水及少量之甲醇（8—10%）；可用分餾法以得僅含少量水分之甲醇。

水煤氣（一氧化碳）於壓力下通過 $300-400^{\circ}\text{C}$. 之催化劑，亦得甲醇，是為近來工業上製甲醇之合成方法：



合成法之成本甚低，故木材乾餾已將為歷史上之製法矣。



第3圖 由水煤氣合成甲醇之用器

性質 甲醇為無色液體，可溶於水。沸點 67°C ，比重 0.7851。燃燒時無明耀之火燄。其蒸氣與空氣相混和，易為爆炸性氣體。

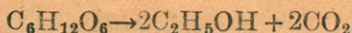
用途 甲醇為油脂、人造香料及染料等之常用之溶劑。又常供製染料、甲醛、假漆與變性酒精。

乙醇

Ethyl alcohol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

製法 乙醇通稱酒精。係穀類、薯類或果類之漿汁，加少量之麥芽，保持 55°C 之溫度，使澱粉質或糖質變為葡萄糖，乃加酵母，俾其發酵而為乙醇，經蒸餾而得。其反

應式如次示：



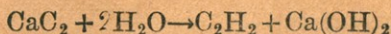
十噸馬鈴薯含有三千七百磅澱粉質者，可產二百五十五加侖酒精。

取蔗糖 80 gm. 放於平底燒瓶，加水約 700 cc. 及 70 cc. 巴士特鹽 (Pasteur's salts, 係磷酸鉀 2.0 gm., 磷酸鈣 0.2 gm., 硫酸鎂 0.2 gm., 酒石酸銨 10 gm. 與水 860 cc. 共溶為溶液而成。) 溶液。另取酵母餅半塊，用水 30 cc. 調成漿後，亦加於瓶內，用力振盪使均勻。然後於室溫靜置多時，及其發酵完全(約需一星期)，即其二氧化碳氣體不復發生，乃用塞有棉花之漏斗濾清。濾液放於蒸餾瓶蒸餾之，收集蒸餾物約 200—250 cc. 遺剩於蒸餾瓶者可棄去。蒸餾物再行分餾，盡量分出乙醇，然後重蒸餾之，集取沸於 78—82°C. 間蒸出者，即得 95% 乙醇。

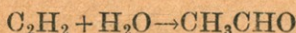
鋸木屑及其他植物纖維素，於壓力下偕酸共熱，則有一部分葡萄糖之生成。葡萄糖由酵母之發酵，即生乙醇。

紙漿廠之廢亞硫酸液，含有醣。其澱粉質，亦可如法以麥芽作用而成葡萄糖，乃經發酵並蒸餾而得乙醇。

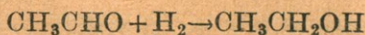
乙醇又可用合成法以製成，先由二碳化鈣製成乙炔



於適當催化劑存在時，如氧化汞之於硫酸溶液，則乙炔經水化作用而為乙醛：



乃於還原銅或還原鎳中經氫化作用而成乙醇：

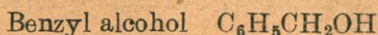


一噸二碳化鈣可得乙醇一百十加侖。

性質 純乙醇為無色有香氣之揮發性液體。沸點 78.3°C ., 冰點 -130.5°C ., 故能受劇冷而不凝結。遇水任何比例均可混和。

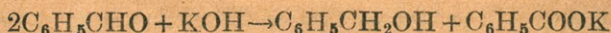
用途 乙醇大量用作溶劑，並製造炸藥、化學品、香料、假漆、藥物浸膏與酊類。又可供製燃料。飲料中所含之乙醇，為量多少不等。白蘭地、威士忌等含量最多，約有 35%，啤酒中最少，約為 3—5%。

苯甲醇



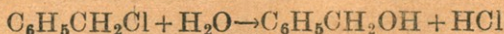
製法 苯甲醇或稱苄醇，含於祕魯 (Peru) 香脂或吐魯 (Tolu) 香脂內。可以苯甲醛 (benzaldehyde) 為氫氧化

鉀作用後，經蒸餾而得：



取氫氧化鉀 27 gm. 溶於等量之水中，冷至 20°C.，隨振盪滴加苯甲醛 29 cc.。加畢靜置一夜，加水以溶解沉澱物苯甲酸鉀，乃用乙醚分別浸漬數次，共約需 120 cc.。醚浸出液共混和後，於水溫鍋上蒸餾之以除乙醚，待尚剩有 25 cc. 時，停止蒸餾。冷後於分液漏斗，先借少許飽和亞硫酸氫鈉飽和溶液（共約 5 cc.）共振盪數次，以除未變之苯甲醛。分去後用碳酸鈉液（10%）洗滌數次，每次用約 1—2 cc.。然後加無水硫酸鎂 4—5 gm.，令其乾燥，後於水溫鍋上蒸餾去乙醇。繼續蒸餾，集取沸於 200—210°C. 間者，約得 6—8 gm. 苯甲醇。

如以甲苯（toluene）於煮沸時通入氯氣所得之氯甲苯（benzyl chloride），於碳酸鉀存在時，通以水蒸氣，經水解作用，亦可製成甲醇：

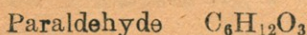


性質 苯甲醇為無色有菓子香之液體。沸點 206°C.，比重 1.05。可溶於乙醇或乙醚；但難溶於水。

用途 苯甲醇常用於塗料之溶劑，以為飛機上織物

部分之油漆之用，又常用於香料工業。

三聚乙醛

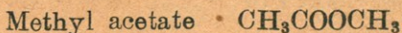


製法 以少許濃硫酸滴加於乙醛，則生熱，冷至零度，三聚乙醛即為晶體而析出。若以氯化鋅或乙酸鈉加於乙醛，於常溫亦可變為三聚乙醛。

性質 三聚乙醛為水白色液體，有芳香氣。沸點 124°C ., 熔點 10.5°C ., 比重 0.9943。本品一容可溶於十二容之水中。若加以稀硫酸或氫氰酸而蒸餾之，則復為乙醛。

用途 三聚乙醛之熱值有約六千卡 (calorie)，可用作液體燃料，以代燈用之變性酒精。於醫藥上可用作催眠藥及麻醉藥。

乙酸甲酯



製法 乙酸甲酯可如下述之乙酸乙酯之製法，於硫酸存在時，用甲醇與乙酸共作用後，行蒸餾而成；所得之蒸餾物，應收集沸於 $57-63^\circ\text{C}$. 之間者。

性質 乙酸甲酯爲無色、芳香、揮發性之液體。比重 0.9244；沸點 54°C 。可溶於水、乙醚及乙醇。易加水分解而爲乙酸與甲醇。

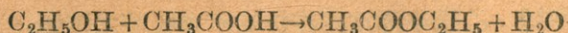
用途 乙酸甲酯常用作快乾汽車噴漆之溶劑，又常用於香料並製浸膏(extract)。

乙酸乙酯

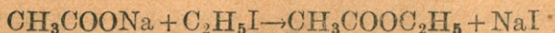


製法 乙酸乙酯爲乙酸借乙醇共作用而成。取濃硫酸與絕對乙醇各 50 cc. 之混合液共盛於 500 cc. 之蒸餾瓶。瓶口用木塞配一分液漏斗，漏斗中盛冰乙酸與絕對乙醇各 100 cc. 之混合液。蒸餾瓶之側管與冷凝器及承接瓶相接。準備畢，蒸餾瓶於石蠟鍋上加熱，保持其 140°C . 之溫度，乃由漏斗滴加乙酸與乙醇之混合液，其滴加之速率，以乙酸乙酯適可徐徐蒸出爲度。混合液加畢，所得之蒸餾液，除含酯外，尚有乙酸、乙醇、乙醚及亞硫酸。乃借濃碳酸鈉液(約 50 cc.) 於分液漏斗中振盪之，及上層之乙酸乙酯對石蕊將呈藍色，將下層之溶液，完全除去，再加濃氯化鈣溶液(1 : 1) 重行振盪。分去底層，乙酸乙酯慎由漏斗

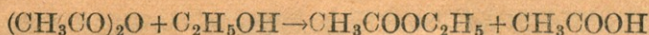
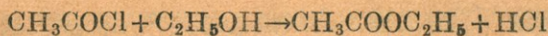
口移傾於乾蒸餾瓶，加無水氯化鈣數枚，靜置一夜後，於水溫鍋上蒸餾之，集取沸於 74—79°C. 者，約可得理論量 80% 之乙酸乙酯。



碘化乙烷偕乙酸鈉共熱之，亦可成乙酸乙酯：



氯化乙醯或乙酐偕乙醇共作用，亦均可製成乙酸乙酯：



性質 乙酸乙酯為無色流動性有適宜菓子香氣之液體。沸點 77°C.，比重於 15°C. 為 0.9068。於 -83.6°C. 可凝固。可溶於乙醚及乙醇。

用途 乙酸乙酯大量供作硝化纖維素及乙酸纖維素之溶劑。醫藥上及香料工業上亦大量取用。如溶於乙醇者，名為梨精，可為糖果或飲料之香料。

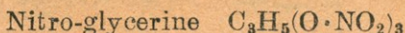
第三章 炸藥及毒氣

炸藥受熱或激動，或同時受此二者之誘導時，即起極速之化學反應，驟成極大體積之氣體，因而發生恐怖之爆炸。其氣體之發生愈速，則其體積之改變愈大，爆炸因之亦愈猛烈。炸藥之中大多含有硝基之物。如甜蜜之甘油受硝酸及硫酸之作用，即成硝化甘油，混以泥土或木屑，可成各式炸藥。消毒藥石炭酸（學名酚）若受此二種強酸作用時，亦成炸藥三硝基酚。由煤焦油取得之甲苯，若受此二酸之作用，則成更可怕之炸藥三硝基甲苯，通稱 T. N. T. 者，即指此物也。

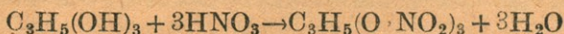
炸藥之威力，固極凶猛，但尚不及毒氣之烈。因普通之炸藥，於爆炸之後，其燃燒之氣體與空氣混和，無害於人。但毒氣彈爆發時，其毒氣之飛散速率，較彈丸尤為迅速，遇者不及救，不若受彈傷者尚得苟延生命也。如一氧化碳與氯，受日光或炭末之催化時，即得製成光氣（phosgene），其毒性較氯為烈，空氣中含有萬分之一，即足盡

殲敵兵。因受此毒者，不易覺察，迨毒發已不及救矣。

硝化甘油



製法 硝化甘油爲甘油徐徐滴加於濃硝酸(一分)與濃硫酸(四分)之冷混合酸而製成，但溫度必須慎調整之：

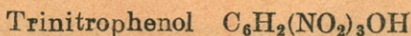


及完全混和，乃移注於冷水，則硝化甘油爲重油而下沈，用水洗淨，於空氣中乾燥之，即得。

性質 硝化甘油爲淡黃色無臭之油狀液體。比重 1.6，於 12°C. 則凝固。可溶於乙醚，不溶於水。遇火不易燃燒，若受打擊或驟熱，則起猛烈之爆炸。

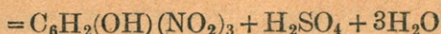
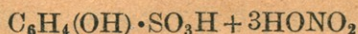
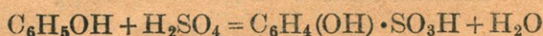
用途 硝化甘油爲一著名之強烈爆炸藥，可治心臟病。若與矽藻土(kieselguhr)共混和，則可減其自炸之危險性，但其爆炸性反形增強，是爲猛炸藥(dynamite)。與火藥棉共混合，可用作爆炸膠(blasting-gelatine)。

三硝基酚

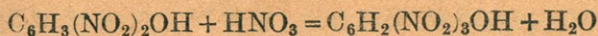


製法 三硝基酚通稱苦味酸(picric acid)，爲酚(石炭

酸)受硝化作用最後之產物。取酚 25 gm. 與濃硫酸 68 cc. 放於瓷蒸發皿,於水溫鍋上共加熱約半小時,及得酚磺酸 (phenol sulphonic acid) 清澄溶液,用冷水 100 cc. 稀釋之。冷後移盛於燒瓶,徐徐加硝酸 50 cc.,並善加振盪。於是液體變呈深紅色,熱度升高,且有紅烟發生。當硝酸加畢,燒瓶於水溫鍋上加熱。又於二小時內再徐徐加硝酸 20 cc.,如是於冷時,三硝基酚即為黃色結晶而析出。用水稀釋,過濾,沈澱物以冷水洗之。然後於大量之熱水中,加硫酸數滴,重行結晶,得約 30 gm. 三硝基酚。



二硝基酚,經硝化作用時,亦可製成三硝基酚。取二硝基酚 20 gm. 及濃硫酸 40 cc. 共混和於燒杯後,隨拌加發烟硝酸 56 cc.;此際有熱力發生。當冷後,將此混合劑移傾於冷水,三硝基酚為黃色晶體而析出。過濾,洗沈澱物,乾於多孔片上,產約 30 gm. 三硝基酚。

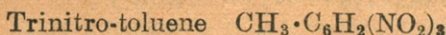


性質 三硝基酚為黃色結晶體,熔點 122.5°C., 溫熱

之可昇華。遇起爆劑，則起猛烈之爆炸。易溶於乙醇及乙醚，難溶於冷水，但易溶於熱水。其溶液具苦味，呈酸性，故有苦味酸之名。

用途 大量用製炸藥，如 melinite 及 lyddite 等是。借漂白粉溶液可製成一種毒氣名硝基三氯甲烷 (chloropicrin) 者，於歐戰時曾廣用之。除供製炸藥之外，並可作黃色染料以染絲與羊毛。

三硝基甲苯



製法 三硝基甲苯係甲苯行硝化作用而成，適於行硝化者，其沸點宜為 110°C 。製造方法計分四種：(1) 三種步驟者，先製成硝基甲苯 (M. N. T.)，次為二硝基甲苯 (D. N. T.)，後再行硝化為三硝基甲苯 (T. N. T.)。(2) 二種步驟者，先製成 M. N. T.，次為 T. N. T.。(3) 二種步驟者，先成 D. N. T.，次為 T. N. T.。(4) 一種步驟者，即一次生成 T. N. T. 者。

用一種步驟者，係混合酸 (硫酸 76.0%，硝酸 22.5%，二氧化氮 0.6%，水 0.9%) 45gm. 徐徐加於甲苯 12gm

行硝化而成。其作用初起時之溫度，宜為 35°C ，漸於四小時內升溫至 110°C ，及達適當之熔點 (80°C)，乃停止硝化作用即成。

用二種步驟者，以混合酸 (硫酸 55%，硝酸 31%，水 14%) 770 gm. 作用於甲苯 335 gm. 而成 M. N. T.。當酸加入時，溫度應保持低於 50°C ，及酸加畢，升溫至 70°C ，又熱二小時。由酸分取 M. N. T.，先溶於 2½ 倍重之濃硫酸 (100%)，然後用混合酸 (硫酸 58.5%，硝酸 40.5%，水 1.0%) 行硝化而成 T. N. T.，其溫度不得超過 115°C 。由此際分出之酸，尚可用製 M. N. T.。

性質 三硝基甲苯為黃色晶體，熔點 80.5°C ，可溶於乙醇及乙醚，但不溶於水。性安全，價便宜。

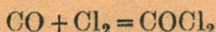
用途 本品為著名之炸藥，大量用代苦味酸，填於彈丸內。與雷酸汞 (mercuric fulminate) 共混和，則其爆炸力尤大。

氯化碳醯

Carbonyl chloride COCl_2

製法 又稱光氣 (phosgene)，係一氧化碳偕等容之

氯於日光下共結合而成；或其混合氣體通過催化劑紅熾之木炭而得：

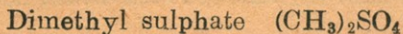


如以二氧化碳及四氯化碳氣共通入於熱至 350°C . 之小石，亦得直接結合而為氯化碳醯。

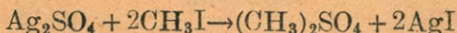
性質 氯化碳醯為氣體，可溶於水、石油醚、苯及乙酸乙酯。遇寒劑可為液體。其液化體之比重於 0°C . 為 1.43，沸點 8.2°C .，於 -128°C 為結晶體。

用途 氯化碳醯為著名之毒氣，歐洲大戰時曾大量用之。市上出售者，多盛於鐵筒中或溶於苯中，大量用於合成染料工業。亦常用殺鼠類，並製人造紫羅蘭精。

硫酸二甲酯

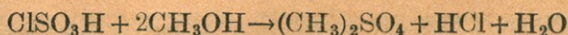


製法 硫酸二甲酯為甲醇與發烟硫酸於真空中共蒸餾而成。硫酸銀與碘化甲烷共作用之，亦得硫酸二甲酯：



又取氯磺酸 (ClSO_3H) 200 gm. 投於 500 cc. 蒸餾瓶，瓶口用木塞配一滴液漏斗及溫度計；漏斗頸及溫度計之

汞球均須浸於溶液之內。瓶之側管接一氯化鈣管。瓶浸於寒劑，使其液體冷卻至 0°C . 之下，乃由滴液漏斗隨振盪加 54 gm. 純甲醇，保持其低於 5°C . 之溫度。於是有鹽酸氣發生矣。當甲醇加畢，靜置一夜後，乃於真空 (15—20 mm.) 中蒸餾之。蒸餾瓶於油溫鍋上加熱 (150 — 160°C .)，其集收蒸餾物之承接瓶，浸於冰水中令冷，集取沸於 140°C . 者。蒸餾物先借冰水振盪之，次用極稀之碳酸鈉液再行振盪，後又用冰水洗滌。然後加以無水氯化鈣，俾其乾燥，產約 80 gm. 硫酸二甲酯。



性質 硫酸二甲酯為無色液體，有似醚之臭氣。沸點 188°C .，比重 1.35。

用途 本品有劇毒，其烟對喉部、氣管枝及眼睛，有劇烈之刺激性；液體滴著於皮膚，即生泡，苦痛殊甚。故大戰時本品曾作軍用毒氣之用。

又常供作合成染料及香料工業上胺類及酚類之甲烷化劑。

第四章 合成藥與保藏劑

往昔由草根樹皮以治疾病，今者除用各種化學方法，以提製植物或動物中之有效成分外，復有合成藥之發明。此種合成藥，大多係合成染料或香料之半製品之衍生物，其進步之速，與染料工業不相上下，故其在有機工業藥品之中，殊占一極重要之地位。

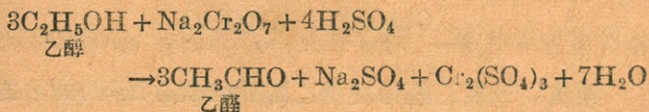
治病須用藥，保藏物品如衣服或食物，亦莫不須用保藏劑，以維護其品質，故本章除述若干種合成藥外，又兼記數種常用之保藏劑。

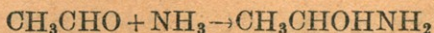
乙醛

Acetaldehyde CH_3CHO

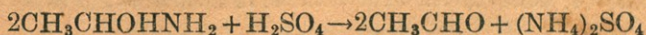
製法 乙醛通常係乙醇為重鉻酸鈉或二氧化錳與硫酸行氧化作用而成。法取重鉻酸鈉 200 gm., 投於大圓底燒瓶，加水 420 cc. 以溶化之。瓶口配一木塞，塞中插分液漏斗及導氣管各一。導氣管與冷凝器相接。承接瓶冷於冰

內。分液漏斗中盛絕對乙醇(125 cc.)與濃硫酸(75 cc.)之混合液。燒瓶乃於沙溫鍋上加熱，待溫熱後去火，徐徐加乙醇與硫酸之混合液，間將瓶加以振盪。及溫度升高，液體變暗，乙醛偕水少許與乙醇共蒸餾而出。當混合液加畢，又加熱，俾乙醛完全蒸出，約得 150 cc.。蒸餾物於水溫鍋上重蒸餾之，溫度仍為 30—35°C.。但冷凝器之出口，應高於入口。則乙醇及水蒸氣達冷凝器後仍回達於蒸餾瓶內，但蒸出之乙醛經一長導氣管而達盛乙醚之瓶中，此瓶冷於冰中，乙醛即溶於醚內矣。若通乾氨氣於其乙醚溶液，飽和後，乙醛即完全成爲乙醛氨 (aldehyde-ammonia) $\text{CH}_3\text{CHOHNH}_2$ 而析出，是爲白色晶體，可得 25—30 gm.。將此乙醛氨溶於等重量之水中，偕濃硫酸(1½ 分)與水(2 分)之混合液，於水溫鍋上共行蒸餾，承接瓶浸於冰內。水溫鍋之溫度應漸次增高，及水將沸，乃停止蒸餾。蒸餾物用等容之氯化鈣除去水分後，於水溫鍋上重行蒸餾。其溫度爲 30°C.，則得無水乙醛，宜藏於有塞瓶內。由本法製乙醛，所起之化學反應，可以如次各式表示之：

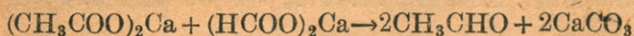




乙醛氨



若以乙炔通入含有少許硫酸汞之稀硫酸溶液，亦可製成乙醛。亦有由乙酸鈣與甲酸鈣共同加熱而成：



性質 乙醛為無色、有特臭、流動、易燃並揮發性之液體。沸點 22°C ，比重 0.801。遇水、乙醇及乙醚可混和。具強還原性，以之加於含有硝酸銀之氨溶液，則銀還原而附着於試管之管壁，有如明鏡然。

用途 凡患鼻黏膜炎 (nasal catarrh) 及臭鼻症 (ozæna) 者，可用此以為吸入的消毒藥。果實用此處理後，足可毀滅其菌性芽胞 (fungal spores) 及菌性菌絲 (fungal mycelium) 而不損及其果實。年來更有加鹼令其凝固，以供造樹膠之企圖。又大量供製乙酸與三聚乙醛 (paraldehyde)。

三氯乙醛

Chloral CCl_3CHO

製法 三氯乙醛係絕對乙醇於硫酸存在時，通以氯，

然後蒸餾而得。其反應甚複雜，先生 1-乙氧基三氯[2,2,2]乙醇[1] (chloral alcoholate)，次為酸所分解。於蒸餾之際，其先蒸出者為氯化乙烷，次為乙醇，最後為無水三氯乙醛。

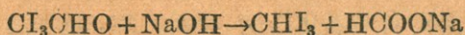
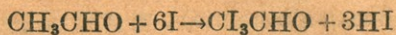
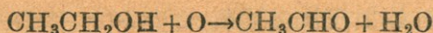
性質 三氯乙醛為無色油狀液體，具強刺戟性之臭氣。沸點 97.7°C ., 比重 1.512。可溶於乙醚及乙醇。

用途 本品常用作藥物。其含水物，名水化三氯乙醛 (chloral hydrate)，廣用作催眠藥；如服食 1.5—5 gm., 可助睡眠；用之過多，則失知覺。係三氯乙醛與少量水分共混合，放出熱量而成；為無色結晶體，有特殊之臭氣。沸點 97.5°C ., 熔點 57°C ., 比重 1.1901。易溶於水與乙醇。

碘仿

Iodoform CHI_3

製法 碘仿學名三碘甲烷，為碘與氫氧化鈉或碳酸鈉之水溶液，加於乙醇或乙醛所製得。其所起之反應，有如次列各方程式之所示。即碘與水先作用而成氫碘酸，此際有碘發生，乃氧化乙醇而為乙醛，乙醛經碘之作用，由三碘乙醛而為三碘甲烷：

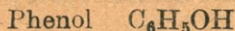


若取碘化鉀 12.5 gm. 溶於 250 cc. 水中，盛於大圓底燒瓶，加丙酮 3 cc.，次隨振盪滴加次氯酸鈉溶液（取漂白粉 100 gm. 與水 400—500 cc. 共溫熱之，次加 80 gm. 無水碳酸鈉。拌勻，靜置十分鐘，乃濾取其清澄溶液供用），待沈澱完全，傾去溶液，用水洗晶體，即得粗製碘仿。將粗製品溶於熱乙醇，濾去不純物，加水於濾液，則純潔之碘仿沈澱矣。濾取之，任其乾燥，得 6—8 gm. 碘仿。

性質 三碘甲烷為黃色晶體，有特別之臭氣。熔點 115°C ., 不溶於水，但溶於乙醇與乙醚。

用途 外科學上，碘仿多用作防腐藥。但用時常混以別種物質以減其臭氣。

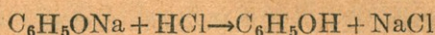
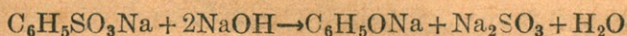
酚



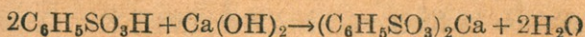
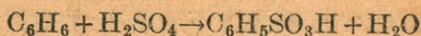
製法 酚通稱石炭酸，為煤焦油中最重要之產物。當煤焦油於分餾之際，其收集於 $170—230^\circ\text{C}$. 者，稱為中油

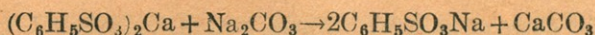
或石炭酸油。中油借氫氧化鈉液共攪拌之，酚乃溶入含水層，分離之，加酸使呈酸性，即得酚。

用合成法製酚，常用苯磺酸鈉($C_6H_5SO_3Na$)，借氫氧化鈉共熔後，加鹽酸遊離其酚以得：



苯磺酸鈉係硫酸作用於苯而成，即取等容(各 60 cc.)之苯與濃硫酸共盛於圓底燒瓶，瓶上配以逆流冷凝器，乃於沙溫鍋上加熱，並加振盪，及苯幾完全為硫酸吸收為度，約需 6—8 小時。當冷時將深色之液體移傾於冷水(1000 cc.)，煮沸，用石灰乳中和之。乘熱過濾，去硫酸鈣沈澱物，用熱水洗滌。濾液內含有鈣鹽之苯磺酸，濃縮後乃加適量之碳酸鈉溶液，沈澱其鈣，而磺酸乃變為鈉鹽矣。可取濾液少許，加碳酸鈉液以試之。重過濾，濾液於水溫鍋上蒸濃，及於冰時有晶體析出為止。結晶體多後，濾取之，乾於細孔片上，產約 80 gm. 苯磺酸鈉。此處所起之變化，可以次方程式示之：

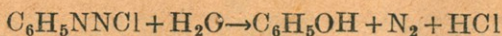
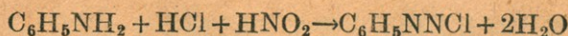




苯磺酸鈉爲無色片狀結晶體，熔點高於 300°C ., 稍有分解。易溶於水。

當苯磺酸鈉製得後，取其粉碎者 20 gm. 與氫氧化鈉 35 gm. 及水 5 cc., 共放於銀坩鍋或鎳坩鍋，加熱，並加攪拌，待其混合物熔融後，仍繼續加熱，但不超過 250°C 。其混合物先爲濃厚體或漿狀，但即變爲半流動體，此時遂漸由黃色變呈棕色。加熱畢，任其冷卻。溶熔融物於少量水中，乃用濃鹽酸使其呈酸性，酚即爲淡黃之油而分出，用乙醚分三次浸出之。醚溶液以無水硫酸鈉吸去水分後，於水溫鍋上行蒸餾。先除乙醚，次於鐵絲網上加熱，計可得純酚 6—7 gm.。

苯胺於稀鹽酸中，用亞硝酸作用之，則得重氮鹽之溶液，乃加熱分解而得酚：



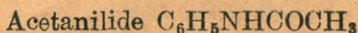
又氯苯 (chlorobenzene) 借氫氧化鈉溶液，於 $350—380^\circ\text{C}$. 每立方寸五千磅壓力下加熱後，加少許二苯醚，於是氯爲 ONa 所取代，乃成酚。是爲最近製酚之新工業的方

法也。

性質 純酚爲無色有特臭之結晶體，富潮解性。熔點 38.8°C ., 沸點 182°C ., 比重 1.08。易溶於乙醚及乙醇，稍溶於水(1:5)。若曝於日光及空氣中，則現紅色。具強防腐性，但有劇毒，滴着於皮膚，即起水泡。

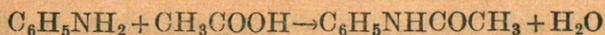
用途 酚在外科上多用爲防腐或消毒藥。溶於硫酸所得之隣位酚磺酸，其殺菌力較酚更強，醫藥上名 aseptol。工業上大量用製藥物、炸藥、染料及電木與電玉等。

乙醯苯胺



製法 乙醯苯胺係苯胺與冰乙酸共煮沸而得，取新鮮蒸餾過之苯胺 25 gm. 與冰乙酸 30 cc. 共盛於圓底燒瓶，瓶口上插一空氣冷凝管。乃於鐵絲網上煮沸之，約二小時。於此反應之際，有水生成。當其混合液於冷時能爲固體者，乃其反應完全之證。乘熱將其傾於 500 cc. 冷水中。過濾，用冷水洗淨。於熱水中重行結晶，但於煮沸時如不能完全溶化，可加少許乙醇以助之。過濾，濾液靜置多時，即有晶體析出。產品如呈深色，宜如前重行溶化，加少

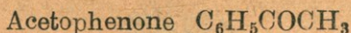
許骨炭(5—10 gm.)又熱半小時,然後過濾。得 30—35 gm. 乙醯苯胺。



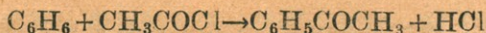
性質 乙醯苯胺爲白色片狀晶體,熔點 113°C ., 沸點 295°C .. 可溶於熱水、乙醇、乙醚及氯仿。

用途 在醫藥上常用爲退熱藥,通稱安替非布林 (antifebrin)。

苯乙酮

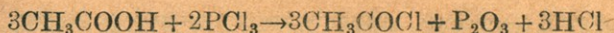


製法 苯乙酮爲苯甲酸鈣與乙酸鈣共乾餾而得。或苯於氯化鋁存在時,以氯化乙醯(acetyl chloride) CH_3COCl 作用而成:



氯化乙醯係五氯化磷或三氯化磷與無水乙酸共作用而成。法取冰乙酸 50 gm. 盛於 250 cc. 蒸餾瓶,瓶口插一分液漏斗,中盛三氯化磷 40 gm.。蒸餾瓶之側管與冷凝器相接。冷凝器之出口,用木塞與一小過濾瓶相連接。過濾瓶之側管接一盛氯化鈣之乾燥管。蒸餾瓶放水溫鍋上。如

是準備完畢，乃由漏斗滴加三氯化磷。當三氯化磷加畢，水溫鍋中之水應溫熱至 40—50°C.。及鹽酸氣發生，再加熱至沸，待不復有蒸餾物蒸出。將蒸餾物如法重行蒸餾，但其分液漏斗，應換以溫度計，集取沸於 53—56°C. 間者。得 45 gm. 氯化乙醯。其反應式如次示：



氯化乙醯爲無色有刺戟性流動液體。沸點 55°C.，遇濕空氣則生煙。

當氯化乙醯製得後，乃取苯(30 分)及催化劑無水氯化鋁(50 分)盛於圓底燒瓶，瓶浸於冰水，瓶口配一逆流冷凝器，上裝滴液漏斗，漏斗中盛氯化乙醯(35 分)，乃徐徐加入。加畢放置一小時，即得苯乙醯。此方法稱爲弗立得爾(Friedel)與克拉夫茲(Crafts)氏反應。

若以乙酸酐作用於苯，於催化劑無水氯化鋁存在時，亦可得苯乙醯。即取苯 100 cc.，盛於圓底燒瓶，加無水氯化鋁 80 gm.。瓶口上裝逆流冷凝器，乃由滴液漏斗，於冷凝器之頂端，徐徐滴加乙酸酐 24 cc.，同時加以振盪，約半小時加畢乙酸酐。此際有熱量並氯化氫發生，及其反應遲緩後，於水溫鍋上加熱半小時。冷後移傾於濃鹽酸 150 cc.

及冰 150 gm. 之混合物。如有沈澱物生成，可加酸以溶化之。然後於分液漏斗，偕乙醚 25 cc. 共行振盪。靜置多時，分取苯層。水層重用乙醚 25 cc. 浸漬之，再分取苯層。苯層共混和，以氫氧化鈉液 (10%) 50 cc. 洗滌之，分取苯層，加 15—20 gm. 無水氯化鈣令其乾燥。乾燥後於蒸餾瓶中，水溫鍋上加以蒸餾，先收回苯溶劑。次用空氣冷凝器，於鐵絲網上加熱，集取沸於 195—202°C. 者，產苯乙酮 18—25 gm.。

性質 苯乙酮為白色結晶體。熔點 20.5°C., 沸點 202°C.。可溶於乙醇及乙醚。

用途 在醫藥上用為安眠藥，名為 Hypnone。於香料工業上亦常用之。

水楊酸

Salicylic acid $C_6H_4OHCOOH$

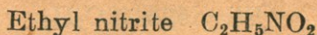
製法 水楊酸學名隣酚甲酸 (*o*-hydroxybenzoic acid)。係二氧化碳於閉鍋中，130°C. 時作用於酚鈉 (sodium phenoxide) C_6H_5ONa ，先生苯碳酸鈉 (sodium phenyl carbonate)，次變為酚甲酸钠，乃溶於水，加硫酸或鹽

酸以沈澱酚甲酸。又可由水楊精 (salicin)、酚或冬青油等製取之。

性質 水楊酸爲白色結晶體，熔點 159°C 。緩緩加熱，可昇華而不分解。稍溶於冷水，但易溶於乙醚、乙醇及熱水。

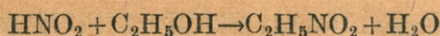
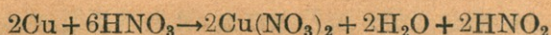
用途 水楊酸爲優良之消毒藥，又常供作食物之保藏劑。其鈉鹽常用於牙膏及嗽口劑。又大量用製阿司匹靈 (aspirin) 及薩羅 (salol)。前者爲止痛與解熱藥，係水楊酸與氯化乙醯或乙酸酐行乙醯化作用而成；爲白色結晶體，熔點 $132-135^{\circ}\text{C}$ ，不溶於水，可溶於乙醇及乙醚。後者爲防腐藥，係二分子水楊酸熱至 $200-220^{\circ}\text{C}$ ，失去水分及二氧化碳而成；又可由水楊酸鈉、酚鈉及氧氯化磷共熱以製成，爲白色結晶體，熔點 42°C ，沸點 172°C ，可溶於乙醚及乙醇。

亞硝酸乙酯



製法 亞硝酸乙酯係乙醇、亞硝酸鈉 (NaNO_2) 及硫酸共蒸餾而成。如取硫酸 (比重 1.84) 10 cc. 加於乙醇

(90%)100 cc. 後，於低溫中隨拌加硝酸(比重 1.42)12.5 cc., 並銅屑 10 gm., 乃蒸餾之，但須維持其 77°C. 之溫度。所得之蒸餾液為亞硝酸乙酯及乙醇等之混合物。此蒸餾液通常收集於盛 100 cc. 乙醇 (90%) 之瓶內，其瓶須冷卻至 0°C.。繼續蒸餾之，及承接瓶內之容積增加至 160 cc., 再加硝酸 2.5 cc., 重行蒸餾，及共得 100 cc. 為度。



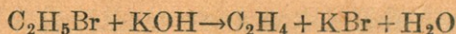
性質 亞硝酸乙酯為無色、有蘋果香氣、揮發性及易燃之液體。沸點 16.4°C., 比重 0.900。可溶於乙醚及乙醇。易加水分解而為乙醇。

用途 亞硝酸乙酯常用作利尿及興奮藥。其乙醇溶液名為甘硝石精 (sweet spirit of nitre) 者，用治痰喘及月經困難等症。

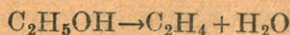
乙烯

Ethylene C_2H_4

製法 乙烯係某種有機物於乾餾時所得。溴乙烷加於氫氧化鉀之醇溶液，亦可製得乙烯：



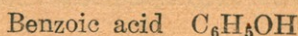
取普通乙醇 25 cc., 濃硫酸 60 cc. 及非晶質之二氧化矽 (amorphous silica) 10 gm. 共放於圓底燒瓶。混和後，加熱至 150°C., 並保持 155—160°C. 間之溫度。其發生之氣體，經含水及稀氫氧化鈉溶液之洗瓶以行洗滌，然後於水上集取之，即得純乙烯：



性質 乙烯為無色有甜香之液體。比重 0.565, 熔點 -169°C., 沸點 -103°C.。不溶於水，而溶於乙醚及乙醇。燃燒時現明耀之火焰。

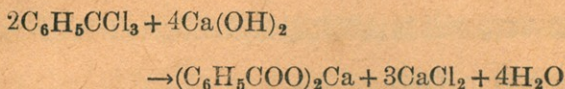
用途 乙烯可為果子之保藏劑，即於 65—85°C. 間通以乙烯與空氣 (1:1000) 之混合氣，則果子可久藏不壞，而青色之橘子及葡萄可變為黃色或金黃色也。乙烯又可用以合成乙醇及芥子氣 (mustard gas)。至造不凍之硝化炸藥，亦常以此為成分。

苯甲酸



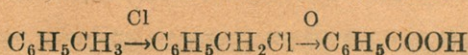
製法 苯甲酸為安息香膠 (gum-benzoine) 行昇華而

得。他如祕魯香脂 (Peru balsam) 及吐魯香脂 (tolu balsam) 等之各種樹脂中，亦均含有苯甲酸。但主用甲苯行氧化作用而成。即由其所得之三氯甲苯 (benzenyl trichloride) 借石灰乳於壓力下共熱而得：



加鹽酸，苯甲酸即為沈澱物而分出。

如以氯甲苯受硝酸之氧化作用，亦得製成苯甲酸：

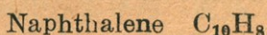


苯甲醛於空氣中受氧化，亦可變為苯甲酸。如取氫氧化鉀 27 gm. 溶於水 25 cc.，令其冷卻至 20°C.，乃隨振盪，加苯甲醛 29 cc.，則有膠體生成。放置 10—20 小時後，加適量之水，以溶化沈澱苯甲酸鉀。用乙醚共振盪數次，分出苯甲醇。餘剩之水溶液，隨攪拌，注加於冰 100 gm. 及鹽酸 (1 : 1) 150 cc. 之混合液，苯甲酸沈澱矣。濾取之，用水洗淨，令於熱水中重行結晶，產 12—13 gm. 苯甲酸。

性質 苯甲酸為無色無臭有光輝之針狀結晶體。於 100°C. 即昇華，熔點 120°C.，沸點 250°C.。可溶於熱水、乙醇及乙醚。其蒸氣有刺激鼻管及喉管之特臭。

用途 苯甲酸具消毒及防腐性，故醫藥上常採用之。其鈉鹽（苯甲酸钠）為著名之食物保藏劑。又常用製苯胺藍（aniline blue）。煙草工業及香料上亦常用之。

萘



製法 萘得之於煤焦油，占約 5—10%，主含於 180—200°C. 之分餾部分，即由中油受冷結晶而出。惟所析出者為粗製之萘，須壓去其附着之油，先後用氫氧化鈉液及濃硫酸洗滌之，然後行昇華以得精製之萘。

性質 萘為白色有光之片狀晶體，具特臭。熔點 80°C.，沸點 218°C.，比重 1.007。易揮發；於普通溫度亦能氣化。不溶於水，而易溶於熱乙醇、乙醚及苯。

用途 萘在醫藥上用作消毒及防腐藥。通稱洋樟腦，家庭中常以之保藏皮貨、呢絨及書籍之用。大量用製萘胺類（naphthylamines）、萘醇（naphthols）、萘磺酸（naphthalene sulphonic acid）及其他之半製品以供造染料。

第五章 冷凍劑及抗凍劑

食物之保藏及其長途之輸送，除有賴藥品之保藏外，大半須藉冷凍劑之功能，於冷凍機中降低其溫度以完成之。因細菌於常溫生長甚易，設能維持 10°C . 以下之低溫，則可無此弊病。於是甲地之瓜果，可運送至乙地，而乙地之魚蝦，亦可輸達甲地。俾二地之特產，因冷藏之得宜，互相享受，不致有棄天然產物之缺憾。惟使用普通之冰，不能收完善之效。故現代家庭及舟車等常設有冷凍機以保藏食物。即使用電動力，俾冷凍劑在冷凍機中，重復經蒸發（即汽化）、壓縮、冷凝及吸收之變化。凡工業藥品之具有時而液化及汽化者，均可用之為冷凍劑。蓋液體於蒸發之際，能吸收多量之熱。其既經蒸發之汽，即入壓縮氣筒，於是被壓縮而達冷凝器，遂液化為液體，乃令吸收劑吸收之。此際即因汽壓之關係，再行蒸發；但其所需之汽化熱，必賴其圍繞之物（即須行冷藏之物）；於是冷凍之功效，乃因種種方法之運用，而得繼續不息。冷凍劑在有機工業藥

品中，最常用者有氯甲烷、氯乙烷以及二氯二氟甲烷等數種。

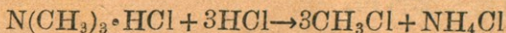
但與冷凍劑適相反者，尚有所謂抗凍劑者，此種物質常用於冬季之汽車，或於低溫中航行之飛機。因汽車及飛機上所需用之冷凝水，於減溫之氣候中，常有冰凍之害，於是多用乙二醇或甘油以爲抗凍劑，因其有低熔點也，尤以前者爲最，非達 -20°C . 之左右，不能結凍。

氯甲烷

Methyl chloride CH_3Cl

製法 甲烷於日光下與氯相作用而成。又可以鹽酸氣作用於甲醇而得；其醇中如預加半量之無水氯化鋅以爲吸水劑，則其製成尤爲便利。

工業上常用粗製氫氯化三甲胺 $[\text{N}(\text{CH}_2)_3 \cdot \text{HCl}]$ 與鹽酸共加熱而製成：



性質 氯甲烷爲無色氣體，有似醚之臭氣，沸點 23.7°C .，可溶於水及乙醇。於燃燒時，生綠色邊緣之火焰。施以壓力可成液體。

用途 通常爲受壓體供用，主供冷凍機用之冷凍劑。又大量用於合成染料之製造，並供醫藥上局部麻醉藥及由花草浸出香料之用。

氯乙烷

Ethyl chloride C_2H_5Cl

製法 氯乙烷爲製造三氯乙醛 (chloral) 之副產。當乙醇於無水氯化鋅存在時，通以乾燥之鹽酸氣，即成氯乙烷。又乙醇偕濃硫酸共混和，靜置片刻後，用水稀釋之，加以氯化鉀，乃蒸餾其混合物而得。乙烷於日光下受氯作用時，亦成氯乙烷。

性質 氯乙烷爲無色醚狀液體。沸點 $12.5^{\circ}C.$ ，比重於 $0^{\circ}C.$ 爲 0.921。可溶於乙醇，但難溶於水。對金屬無侵蝕性。

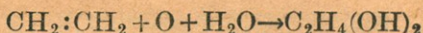
用途 氯乙烷大量供冷凍機用之冷凍劑。於醫藥上用爲麻醉藥，如混以少量之氯仿 (chloroform)，尤爲安全，且可延長其作用。

乙二醇

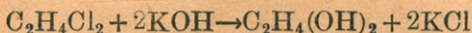
Ethylene glycol $C_2H_4(OH)_2$

製法 其大量之製造，係天然煤氣之乙烯，於稀鹼性

溶液內受氧化作用而成：



二溴乙烷或二氯乙烷與稀鹼液共熱之，亦生乙二醇：

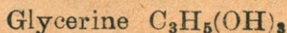


茲取 1,2- 二溴乙烷 94 gm., 純碳酸鉀 59 gm. 及水 500 cc. 共盛於燒瓶，於逆流冷凝器下蒸餾之，待油消失，約需十小時之久。次取其水溶液，於真空中蒸發之，及蒸濃，即有溴化鉀晶體析出，用絕對乙醇浸取乙二醇。過濾，濾液於普通壓力下行分餾，得 9—10 gm. 乙二醇。

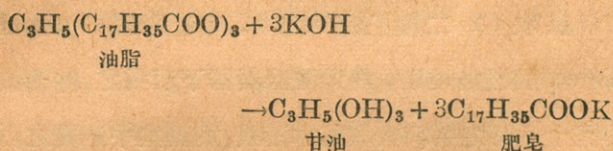
性質 乙二醇為清澄無臭有甜味之糖漿狀液體。比重於 15.5°C 為 1.114, 沸點 198°C.。可溶於水及乙醇，但難溶於乙醚。

用途 乙二醇大半用作甘油之代用品。其 35% 之水溶液，於 -20°C. 始冷凝，故其溶液常供汽車或飛機所需冷卻用水之抗凍劑。於紡羊毛工程上，乙二醇為極有價值之潤滑料。

甘油



製法 甘油學名丙三醇。當動植物之油脂借氫氧化鹼共煮沸之，則油脂之脂肪酸與鹼共作用而成肥皂，同時有甘油分出；緣油脂為甘油與脂肪酸之酯類，其反應可以下方程式表示之：



於此作用完全之後，加以鹽水，肥皂即浮於液面，遺留於溶液者有 5% 甘油，12½% 食鹽以及其他雜質。若將溶液蒸濃，則可除去食鹽，得有 80% 濃度之甘油。用消色炭粉去色後，乃於真空中蒸濃，使其比重為 1.262，即可得 98% 甘油。故甘油可謂製皂工業之副產。

當油脂投於含有少量硫酸之水中而共熱之，即起水解作用，脂酸泛於液面，溶液中含有甘油。此溶液於減壓下用過熱蒸氣蒸餾之，則可得精製之甘油。

又糖類發酵時亦可得少量之甘油。若加氫氧化鉀於三氯丙烷而煮沸之，亦有甘油生成。

性質 甘油為無色有甜味之黏液體。熔點 17°C.，沸點 290°C.，比重於 12°C. 為 1.269。遇水及乙醇可混和，但

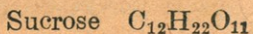
不溶於乙醚及烴類。遇水蒸氣即偕同蒸發。於空氣中能吸收水分，低溫可凝為固體。

用途 冷凍機與汽車散熱器中冰點之降低，食物之貯藏，醫藥用品之配製，均常用甘油。又常用製人造樹脂、香料以及化粧用品。他如印刷與油漆工業上，亦常採用。至於硝化甘油及其他炸藥之製造，尤需巨量之甘油。

第六章 調味品

味分甜酸苦鹹四種，乃因味覺神經感受刺激而生。甜味以蔗糖及葡萄糖為最常用，但今日則又有採用甜精者，甜精之味極甜，較蔗糖強約五百倍，惟僅供製價廉之食物耳。酸味以醋為最常用，但清涼飲料，如汽水或菓子鹽，則多採用檸檬酸、酒石酸或蘋果酸。鹹味專用食鹽，若以蘋果酸鈉代之，兩類亦不易分別。苦味多用於啤酒。除此之外，當無味之蛋白質分解為氨基酸時，則有鮮美之味；屬於此類者，主推味精。凡此種種物品，均可列為調味品之類。調味品與食物之滋養，固無甚關係，但能令味覺神經發生快感，因之可增進食慾，故調味之品，可謂間接之營養品也。

蔗糖



製法 蔗糖於自然界分佈甚廣，甘蔗及甜菜中，均大

量含有之。尤以前者爲最重要。茲以甘蔗爲例，即用壓榨機榨取其糖汁，糖汁中含約 83—80% 之水。先以稀石灰乳作用之，以中和其酸性成分，並加熱煮沸以聚集其蛋白質。過剩之石灰，可通二氧化碳使爲碳酸鹽而沈澱。靜置多時後過濾，濾液借骨炭又煮沸片刻，以消除其雜色，乃於真空鍋蒸發之。於冷時有糖晶體（單斜晶體）析出，結晶體多後，用離心機分取之。遺剩者爲褐色糖漿，可加水，用骨炭重行消色，再蒸濃並結晶之，尙可多得糖晶體。最後得褐色糖汁，通稱糖蜜（molasses）。糖蜜中尙含有 50% 之蔗糖，因含有雜質之故，不能令其結晶，常用發酵法以製乙醇（通稱酒精）。中國酒精廠即用此以爲原料。如不用製酒精，而加以氫氧化鋇溶液，使糖爲蔗糖酸鋇（strontium saccharate） $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2SrO$ 而沈澱。過濾，將沈澱物投於水中，通二氧化碳以分解之，則生碳酸鋇沈澱，糖則變爲溶液。乃濾取其溶液，於真空鍋濃縮之，又可得結晶體，因糖蜜中之雜質已除去也。每噸甘蔗可得蔗糖 150—225 磅。

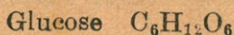
自甜菜製糖，方法與上同。惟原料宜先切爲薄片，用熱水浸出其糖。然後糖溶液借 2% 石灰乳共熱之，通二氧

化碳除去石灰，濾液乃於真空鍋濃縮以得糖晶體。

性質 蔗糖為結晶體，可溶於水，有甜味。熔點 160—161°C.，熔後為非晶體大麥糖 (barley-sugar)。受熱至 170—180°C. 起分解，失去水分，變為褐色“焦糖”(caramel)。

用途 蔗糖為有價值之調味品，常用製糖漿、糖果、菓子醬並酒精。焦糖常用為飲料如醬油及肉汁之色料。

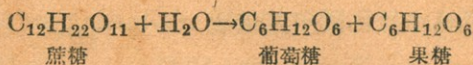
葡萄糖



製法 葡萄糖又名右旋糖 (dextrose)，於植物界分佈甚廣。甜果之液汁，植物之根，均含有本品；葡萄及蜂蜜中之含量尤多。血、尿及肝臟內，亦含有本品；但大多與果糖混合存在。

商業上製葡萄糖，係蔗糖、玉蜀黍或其他澱粉，於壓力下以稀鹽酸或硫酸作用而成。如取蔗糖 250 gm. 徐徐投於酒精 750 cc. 與濃鹽酸 30 cc. 之溫溶液 (45—50°C.)，並加攪拌，及糖完全溶解，乃任其冷卻。冷後添加無水葡萄糖，以促進其結晶。放置一二日，葡萄糖即為細晶體而析出，同時並漸次增高產量。及不復增添，濾取之，用酒精洗

滌。留於溶液者為易溶之果糖(fructose)：



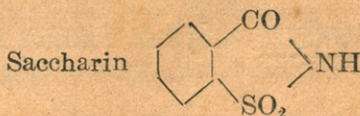
結晶體溶於少量水中，使為糖漿，乃加熱甲醇，及混濁，於冷時即得精製葡萄糖。

木屑或廢木用極濃之鹽酸作用之，則其纖維素變為糖類，此糖主為葡萄糖（約 65%），故由此亦可製得葡萄糖也。

性質 葡萄糖為無色結晶體，含有一分子結晶水。熔點 86°C。其無水物之熔點為 146°C。可溶於水，但不溶於乙醇。市上亦有為液體者，含 14—18% 之水，比重 1.430。其甜味不及蔗糖。遇酵母則發酵而為乙醇及二氧化碳。

用途 常大量用於釀造所，並用製酒精、菓子醬、糖果、糕點、酒類及焦糖。又常用於製紙、織物及皮革工業。

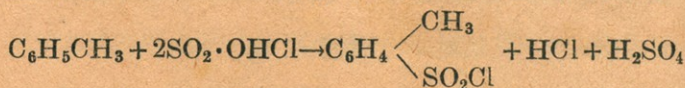
甜精



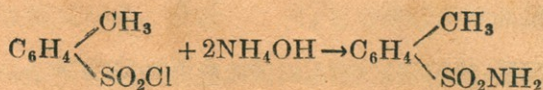
製法 甜精通稱糖精，為磷磺酰苯甲酰亞胺 (benzoyl

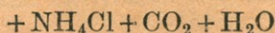
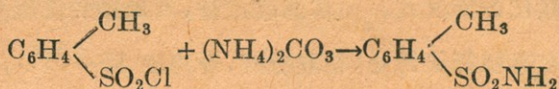
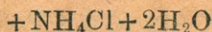
sulphonimide), 工業上, 由甲苯為製造之起點, 先以氯磺酸作用而成氯化磷甲苯磺醯 (toluene-*o*-sulphonchloride), 次以氨使成為磷甲苯磺醯胺 (toluene-*o*-sulphonamide), 未經氧化作用以成甜精。

(1) 氯化磷甲苯磺醯為氯磺酸與甲苯共作用而成, 即將氯磺酸 40 gm. 放於燒瓶, 降溫至 0°C., 瓶口裝一導入管及出氣管。甲苯 10 gm. 隨振盪時由導入管徐徐加入; 同時注意其溫度, 不得超過 5°C.。反應中所生之氯化氫氣, 由出氣管逸去。當甲苯加畢, 仍繼續振盪, 約十二小時以完全其反應; 溫度仍處於 0—5°C.。後移傾於冰, 則氯化磷甲苯磺醯為油狀液體而分出, 固體為對位氯化物, 分取之。油狀液體, 再令冷至 0°C., 分盡對位結晶體。計可得氯化鄰甲苯磺醯 11 gm., 對位者 7—7.5 gm.。前者之熔點為 +10°C., 後者之熔點為 +69°C.。製造本品之化學反應, 有如次示:



(2) 磷甲苯磺醯胺, 為氯化磷甲苯磺醯受氨或碳酸銨作用而成:



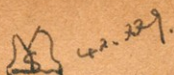


即於冰冷時以等量之氯化磷甲苯磺醯徐徐加於氨水(20%)，然後溫熱以完全其反應。於是磷甲苯磺醯胺為固體而析出。過濾，用水洗淨，即得。

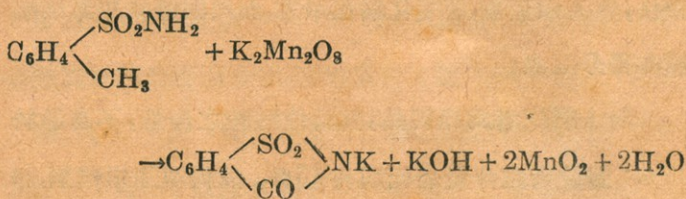
若以 190 gm. 氯化磷甲苯磺醯與 96 gm. 碳酸銨共混和後，通入水蒸氣，則氯化銨溶於水，而與固體磷甲苯磺醯胺亦得分離也。

如上製成者為粗製品，其隣位醯胺之含量，不高過於 85%；對位者之含量最低則有 15%。故尚須加以精製，即將固體溶於 *N*/1 氫氧化鈉溶液(理論需用量)，過濾去不純物，乃隨攪拌加足量之酸，以沈澱隣位醯胺。次加熱以溶其沈澱物，冷後為結晶體，幾為純品。

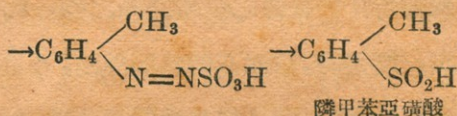
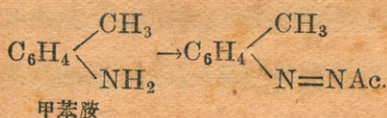
(3) 甜精為磷甲苯磺醯胺 171 gm. 溶於氫氧化鈉溶液(氫氧化鈉 40 gm. 溶於 2565 cc. 水中而成)，於 40—50°C. 隨拌加高錳酸鉀，乃受氧化而成。當高錳酸鉀 256 gm. 加



畢後，其過剩之量，可加亞硫酸氫鈉以消滅之。然後過濾，除去錳化合物沈澱。用水洗沈澱物，及加酸於洗滌濾液，不復有甜精析出乃止。集取濾液，令冷至 15—18°C.，加鹽酸使呈中性，以甲基橙為指示劑。過濾去沈澱物，此沈澱物為對甲苯磺醯胺被氧化而成之對磺醯氨基苯甲酸 (*p*-sulphonamidobenzoic acid)。濾液再加鹽酸，即得甜精沈澱物；用冷水洗滌，於 35—40°C. 熱空氣中烘乾之。其餘剩之濾液，若用食鹽飽和，尚可多得甜精。其反應有如次示：



除上述之工業製法外，若用木油精 (cresol) 與硫氰酸鉍於壓力下共熱之，亦可製成磷甲苯磺醯胺，乃如上法行氧化而成甜精。如先製成磷甲苯亞磺酸 (toluene-*o*-sulphinic acid)^(m)，亦可轉化為甜精；此方法在英國註冊者，有 26139/1896；23047/1897；12871/1900；13054/1906；13055/1906 等數種。所起之反應有如次示：

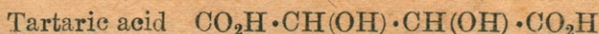


次將磷甲苯亞磺酸變為氯化磷甲苯磺醯(英國註冊4525/1900; 10356/1906) 或直接作用為磷甲苯磺醯胺(英國註冊 12583/1900)。然後受氧化而為甜精。

性質 甜精為白色結晶性粉末,有非常濃厚之甜味。可溶於沸水(28分)及乙醇(38分),不易溶於冷水(400分)。市上出售者大多為鈉鹽,稱為可溶性甜精,係與碳酸鈉相作用而成;能溶於水。

用途 甜精味極甜,無生理作用,故醫藥上對於患糖尿病、肝病及肥胖者,常用本品以代替蔗糖。如有惡味之藥物,亦常混用本品以減除之。至於製造價廉之糖果、果子醬或糕餅者,亦常混用甜精,以其價格低廉也。

酒石酸



製法 酒石酸學名丁二醇二酸。果實如葡萄、王瓜、

波羅蜜及未熟之甜菜根等均含有此酸，但常為鉀鹽及鈣鹽而存在。工業上製酒石酸多用酒石（酸性酒石酸鉀）。酒石為葡萄汁於發酵之後所沈降之物，此物可用結晶法精製之。製造時，以酒石溶於鹽酸後，乃用石灰乳或碳酸鈣使其中和，酒石酸鈣即為沈澱而下降，而酒石酸鉀仍存於溶液之中。其鈣鹽經精製後，用稀硫酸分解之，則生硫酸鈣沈澱，酒石酸遺留於溶液，乃濃縮之，得結晶之酒石酸。

性質 酒石酸為單斜大晶體，可溶於水及乙醇，不溶於乙醚。有光學的活動性，於分光鏡內可使光線向右轉。熔點約為 170°C ，於 180°C 則分解。

用途 酒石酸常用製果子鹽、飲料以及藥物。市上有所謂吐酒石 (tartar emetic) 者，為酒石酸之鉀銻鹽，係一著名之催吐劑，染色工業上常用作媒染劑。

檸檬酸

Citric acid $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$

製法 檸檬酸學名 3- 羧基戊醇 [2] 二酸。天然產於許多如番茄、波羅蜜、檸檬、橘子、未熟之葡萄乾及莓類等

之果汁中。存於山薯及甜菜根者常爲鈣鹽。工業上係用檸檬汁，先煮沸片刻，以沈澱其蛋白質。分去蛋白質，加碳酸鈣使其中和，檸檬酸卽爲鈣鹽而沈澱。濾取之，洗淨，加適量之稀硫酸，過濾除去硫酸鈣沈澱，濾液蒸濃，得檸檬酸晶體。

蔗糖或糖蜜，用檸檬釀母 (*citromyces*) 發酵之，亦可得檸檬酸。此法在美國廣用之。

取檸檬汁濃縮之，及爲漿質，偕其二倍重量之丙酮溫浸漬之，乃濾去蛋白質及其他之可溶之物質。濾液偕其一半重量之蒸餾水共混和，則檸檬酸溶於水中，將丙酮分出而收回之。如是製檸檬酸，可稱爲直接法。

性質 檸檬酸爲無色菱形晶體，含有一分子結晶水。熔點 100°C ., 受熱至 153°C ., 則失去結晶水。可溶於水及乙醇，但不溶於乙醚。

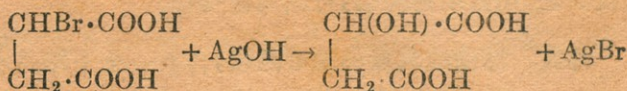
用途 檸檬酸及其鹽類常供製夏季飲料或菓子鹽。染色及印花工業上亦大量採用之。又常用作壞血症之藥物。檸檬酸鐵銨 (*ferri ammonium citrate*) 於藥物上常用爲補劑。

蘋果酸

Malic acid $\text{COOH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{COOH}$

製法 學名丁醇二酸。自然界分佈甚廣，常偕檸檬酸共存於未成熟之蘋果，及其他如櫻桃、葡萄、楊梅、番茄及波羅蜜等之果實中。即將此種液汁，偕石灰乳共熱之，蘋果酸乃為鈣鹽而沈澱，然後用稀酸作用而得。

當苯於催化劑存在時，經氧化而成異丁烯二酸 (maleic acid)，乃變為蘋果酸。亦有由溴丁二酸與氫氧化銀共同煮沸而得。其反應可用次式表示之：



性質 蘋果酸為無色、無臭、易潮解之結晶體。熔點 100°C ., 可溶於水，微溶於乙醚。

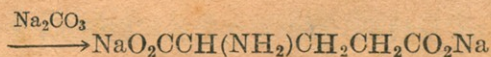
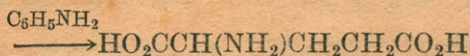
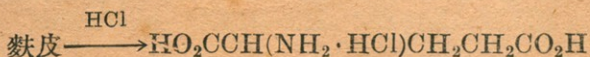
用途 蘋果酸常替代檸檬酸及酒石酸而用於飲料及其他之用途。其鈉鹽可用代食鹽；凡患腎臟病、糖尿病或皮膚結核病而不能應用食鹽為調味料者，均用此以為鹹的調味料。

味精

Sodium glutamate $\text{NaO}_2\text{CCH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Na}$

製法 味精學名氨基戊二酸鈉，又稱麩質酸鈉，係麥之麩皮內之蛋白質或乾酪素經水解作用而得。法取濃鹽酸 300 cc. 及麩皮 100 gm. 共盛於圓底燒瓶，於逆流冷凝器下煮沸六小時。當其溶液冷卻至室溫，加消色骨炭 20 gm.，用布過濾。燒瓶及濾渣用 15 cc. 濃鹽酸洗滌之。其淡黃濾液，於減壓下濃縮至約 175 cc.，乃於 -8°C . 靜置一夜。產 25—26 gm. 鹽酸氨基戊二酸。於硬濾紙上濾取其晶體。濾液再濃縮至 75 cc.，於 -8°C . 再靜置一夜。又可得結晶體 16—18 gm.。此際所得之結晶體，呈黃色，宜將其溶於 40 cc. 熱水中(用骨炭 1 gm. 再行消色，並加 30 cc. 濃鹽酸。於冰箱放置一夜，先得 23 gm. 晶體。其母液再濃縮二次，尙可得結晶體。先後共可得 26—27 gm. 尙甚純淨之鹽酸氨基戊二酸。其熔點為 $193—194^\circ\text{C}$.。取鹽酸氨基戊二酸 36.7 gm. 溶於 200 cc. 熱水中，加 18.6 gm. 苯胺(aniline)，於水蒸氣鍋上加熱數分鐘。冷後用 200 cc. 乙醇(95%)處理之，並放於冰箱，一夜後濾取其氨基戊二酸

晶體，用 95% 乙醇洗滌，產 27—28 gm. 純氨基戊二酸。然後以碳酸鈉作用而成鈉鹽（味精）。



性質 氨基戊二酸為無色晶體，於 211—213°C. 則分解。其鈉鹽（味精）為白色無毒有鮮味之結晶體。

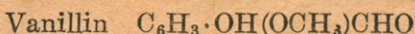
用途 味精在吾國及日本，大量用作調味品。

第七章 合成香料與染料

香料，天然產於植物之花果；惟提取非易，所費又巨；故合成香料乃即應運而生。如波羅蜜香之丁酸乙酯或香蘭香之香蘭精，均可利用化學方法製得。其芳馥之佳，與天然產品亦難分別。

香味之美感，固為吾人所冀求，但又喜鮮豔之色，以娛視覺神經。故除天然產之青藍色之靛青，或紅色之茜素染料外，又有種種美麗之染料之合成，以滿足其慾望也。

香蘭精



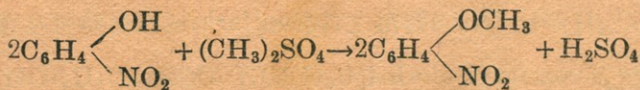
製法 香蘭精為香豆 (pods of vanilla planifolia) 中之主要成分，產於墨西哥 (Mexico) 及其他許多熱帶國家。可以 65% 乙醇由香豆中浸出而得。又大量由 coniferin ($\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 製得之；因 coniferin 於水解時可生葡萄糖及 coniferyl alcohol [$\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{OCH}_3)(\text{C}_3\text{H}_4 \cdot \text{OH})$],

後者受氧化時即成香蘭精。

由丁香精 (eugenol) 受氧化時，亦可製得香蘭精。丁香精為丁香油之主要成分，占 80—95%。以油投於三倍容量之乙醚後，乃隨拌滴加稀氫氧化鈉液，丁香精即溶化於鹼液之中。分取水溶液，加酸使呈酸性，丁香精乃析出矣。丁香精用乙酸酐行乙醯作用 (acetylation) 而成乙醯丁香精 (aceto-eugenol)，乃溶於乙酸，以高錳酸鉀氧化之，即成乙醯香蘭精 (acetyl-vanillin)。過濾，加氫氧化鹼使呈鹼性，濃縮之，加稀硫酸，用乙醚行浸漬。其醚液中加亞硫酸氫鈉溶液，遂有複化合物為晶體而析出。分去乙醚，加稀硫酸，香蘭精即為遊離體而存在，再以乙醚行浸漬。蒸去乙醚，得白色之香蘭精。

異性丁香精 (為丁香精偕固體氫氧化鉀共熱而成) 受臭氧 (ozone) 之氧化時，亦得香蘭精。

隣位硝基酚偕氫氧化鈉及硫酸二甲酯 (methyl sulphate) 共熱之，即起甲烷作用而成甲氧基硝基苯：



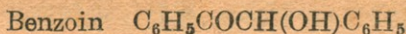
於 82°C. 時過濾。沈澱物以鹽酸及鋅作用之，即還原而成

氫氧化氨基化合物。乃於低溫加亞硝酸，則起重氮作用而為重氮化合物。過濾，加甲醛於濾液，香蘭精生成矣。

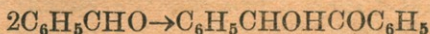
性質 香蘭精為白色有香蘭香之結晶體。熔點 80°C ., 沸點 285°C .. 可溶於水、乙醇及乙醚。

用途 香蘭精大量用於香料、調味料及藥物。

安息香



製法 安息香學名 1, 2-二苯基乙醇 [1] 酮 [2], 為一種醇的酮。當苯甲醛於氰化鉀之乙醇溶液共熱之, 其二分子苯甲醛即起縮合作用而成:



取苯甲醛 24 cc., 乙醇 35 cc. 及新配成之氰化鈉溶液 (2 g. 固體溶於 25 cc. 水中), 共混和於圓底燒瓶, 配以逆流冷凝器, 於水溫鍋上加熱三刻鐘。冷後過濾, 用 25—30 cc. 冷乙醇 (50%) 洗滌之, 再用水洗數次。壓去水分, 於空氣中晾乾之, 得 18—22 g. 安息香。

性質 安息香為無色結晶體。熔點 137°C ., 可溶於乙醚及乙醇, 稍溶於水。

用途 安息香在香料及醫藥上廣用之。

苯乙酸

Phenylacetic acid $C_6H_5CH_2COOH$

製法 苯乙酸爲苄腈(benzyl cyanide)經水解作用而製得之。即取水 115 cc., 商業用硫酸 84 cc. 及苄腈 70 gm., 共混和於圓底燒瓶, 瓶口上配以逆流冷凝器, 乃加熱, 但須時加振盪。約三小時後, 待其稍冷, 隨攪拌移傾於 200 cc. 冷水中, 以防其有固體之塊生成。過濾取苯乙酸, 用熱水洗滌數次。其洗液於冷時, 尚有少量之苯乙酸分出, 宜濾取之, 併於上得之產物中。然後將其移置於蒸餾瓶, 於減壓下行蒸餾, 先有少許水分蒸出, 棄去。集取沸於 $176-189^{\circ}C./50\text{ mm.}$ 者, 於冷時即變爲固體。產苯乙酸約 63 gm.。

性質 苯乙酸爲白色有光輝之片形晶體, 具甜蜜似香氣。熔點 $76.5^{\circ}C.$, 沸點 $262^{\circ}C.$ 。可溶於乙醚、乙醇及熱水。

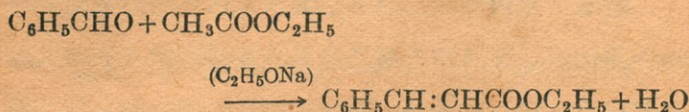
用途 常用於香料工業。

苯丙烯酸乙酯

Ethyl cinnamate $C_6H_5CH:CHCOOC_2H_5$

製法 苯丙烯酸乙酯為乙醇及苯丙烯酸於硫酸存在時作用而成。又可以乙酸乙酯及苯甲醛於鈉存在時共縮合製成之。取二甲苯 (xylene) 400 cc. 及切為小片之鈉 29 gm. 盛於有雙頸之燒瓶；其頸口上分別裝以短逆流冷凝器及機械的攪拌器。燒瓶放於油溫鍋上加熱，及鈉熔融，乃開始攪拌，鈉當碎為極細之粒。除去油溫鍋，仍繼續攪拌，待鈉起固體化之變化，傾去二甲苯，加含絕對乙醇 3—4 cc. 之乙酸乙酯 460 cc. 於鈉。即將燒瓶浸於寒劑，冷卻至 $0^{\circ}C.$ ；然後隨攪拌由分液漏斗徐徐加純苯甲醛 106 gm.；保持處於 $0—5^{\circ}C.$ 之溫度。當苯甲醛加入後，即起反應。有紅色之物生成於鈉上。苯甲醛之加畢，約需 $1\frac{1}{2}$ —2 小時。繼續攪拌，以所有之鈉粒上均被達到為度（苯甲醛加畢後一小時）。加冰乙酸 90—95 cc.，用水慎稀釋之。分出酯層，水層用乙酸乙酯約 25—50 cc. 行浸漬。將酯層共混和，先用 6*N* 鹽酸 300 cc. 洗滌，次加無水硫酸鈉令其乾燥。乾燥後，於水溫鍋上先蒸餾去乙酸乙酯。將遺剩之液體移盛

於雙頸蒸餾瓶，於油溫鍋上，減壓下蒸餾。集取沸騰於 $128^{\circ}\text{C}/6\text{ mm.}$ 或 $168\text{—}173^{\circ}\text{C}/46\text{ mm.}$ 者，得 $120\text{—}130\text{ g.}$ 苯丙稀酸乙酯。



性質 苯丙烯酸乙酯為有香氣之油狀液體，比重 1.0546 ，沸點 271°C. 。可溶於乙醇及乙醚。

用途 常用作香料。

丁酸乙酯



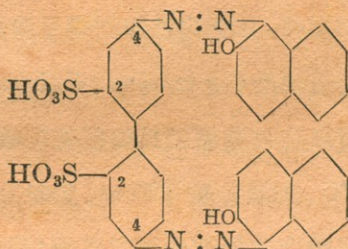
製法 丁酸乙酯為丁酸偕乙醇於硫酸存在時共作用而成。或係氯化丁醯遇乙醇而製得。

性質 丁酸乙酯為無色有波羅蜜香氣之揮發性液體。比重 0.8788 ，沸點 120°C. ，可溶於乙醇及乙醚。

用途 丁酸乙酯常大量用作香料。溶於乙醇者，稱為波羅蜜精。

酸性蒽紅 G

Acid anthracene red G



製法 酸性蒽紅 G 爲二氨基 [2, 2] 聯苯二磺酸(2,2-benzidine disulphonic acid)行重氮化後與萘酚共作用而成。

二氨基聯苯二磺酸爲硝基苯磺酸(nitrobenzene sulphonic acid) 100 gm. 溶於碳酸鈉 30 gm. 之水溶液；其溶液對石蕊應適呈中性，乃於 0°C. 令其稀釋至 1500 cc., 加氯化銨 10 gm., 劇力攪拌。次分次加鋅屑 120 gm., 每次用約一茶匙，間隔約二分鐘。另時時加碎冰屑，以維持低於 20°C. 之溫度。當鋅屑加畢，仍繼續行攪拌，約二十分鐘。於是其溶液即由無色變爲橘黃色，因其偶氮及氧化偶氮磺酸類生成也。乃靜置數小時，最少約需三小時。次日慎

滴加濃鹽酸約 90 gm., 令其中和, 及對 thiazole 試紙不復呈反應 (即不變呈紅色) 爲止。加熱至 80°C., 又加鋅屑 40 gm.。五分鐘後, 其色若不消失, 於 75—80°C. 應再滴加鹽酸。當達中和點時, 其深棕色即刻變呈清澄色。此際溶液之中, 乃含有胼磺酸 (hydrazine sulphonic acid) 矣。即時過濾, 去鋅屑以防其還原而爲間氨基苯磺酸 (metanilic acid)。冷至 20°C., 加濃鹽酸 120 cc.。於數分鐘內, 即生沈澱, 爲無色硬晶體之二氨基聯苯二磺酸; 溶液則因自然氧化而變呈黃色, 可加氯化亞錫數滴以消其色。靜置數日後, 濾取沈澱物, 用冷水洗淨。

二氨基聯苯二磺酸難溶於水, 故須間接行重氮化作用; 即將其溶於碳酸鈉或苛性鈉溶液, 乃偕亞硝酸鈉共投於酸而成。

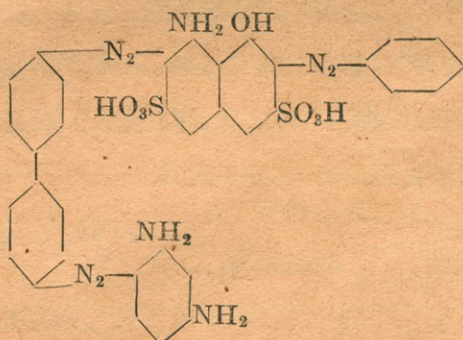
法取二氨基聯苯二磺酸 (100%) 32 gm. 溶於碳酸鈉溫溶液 (熱水 300 cc., 加碳酸鈉 11gm.) 後, 於 20°C. 時與亞硝酸鈉 (100%) 14 gm. 共混和。乃將此溶液移傾於鹽酸 (30%) 60 cc., 水 200 cc. 及冰 100 gm. 之混合液; 此際溫度如升高至 25°C. 並無危險。約數分鐘而完全其重氮作用。然後將此重氮化合物, 加於 β -萘酚 (β -naphthol) 之

鹼性溶液(取 β 萘酚 30 gm. 溶於 30% 苛性鈉液 30 gm., 碳酸鈉 50 gm. 及水 400 cc. 之混合液而成), 此溶液宜預加冰, 使其冷卻至 3°C . 善攪拌, 維持低於 8°C . 之溫度。約一小時後, 加熱至沸, 加食鹽 200 gm., 染料遂完全析出。於 50°C . 時濾取染料, 壓乾, 100°C . 之溫度中烘乾。

性質及用途 酸性蔥紅 G 用染羊毛, 無需媒染劑。其紅色極耐鹼之洗滌。

直接深黑 EW

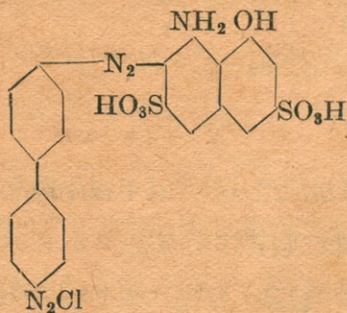
Direct deep black EW



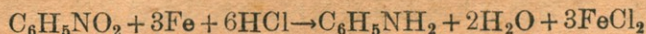
製法 直接深黑 EW 為甲種半製品製成乙種半製品後, 乃與間苯二胺共作用而成。

(一) 甲種半製品 係對二氨基聯苯 (benzidine) 之重

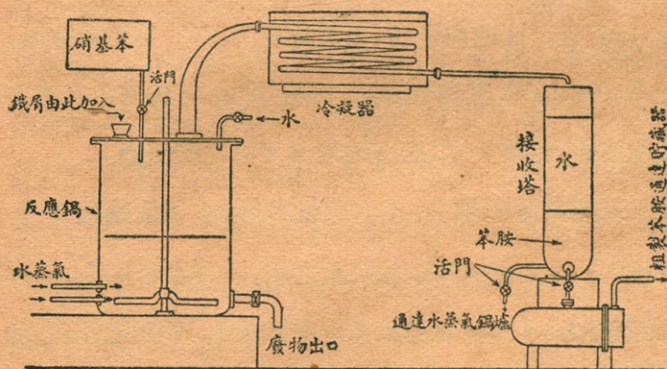
氮溶液與 H 酸(氨基萘酚二磺酸)共作用而成。法取 19.2 gm. 對二氨基聯苯, 溶於 70°C. 之 30% 鹽酸 (23 cc.) 及水 (100 cc.) 之溶液。待冷至 30—40°C., 加冰 50 gm., 則有一部分鹽酸化物為沈澱物而分出。再加鹽酸 23 cc. (宜用水少許稀釋之), 善行振盪, 則復有沈澱物生成, 乃於十秒鐘, 加以 20% 亞硝酸鈉液 70 cc. 溫度在 10—12°C., 溶液於一分鐘內應變清澄。次徐徐於一小時內加畢濾清之 H 酸 34.1 gm. 溶於碳酸鈉 5.5 gm. 及水 300 cc. 之溶液。於 12°C. 繼續攪拌三小時。後徐徐添加碳酸鈉 5.5 gm. 溶於水 60 cc. 之溶液; 因其無機酸之反應, 於片時內不能消滅。於 12°C. 再行攪拌三小時。如屬必需, 宜再添加稀碳酸鈉溶液。然後於冷暗之處, 靜置過夜。於是其半製品為粉狀沈澱物而分出。其分子式為



(二)乙種半製品 爲甲種半製品與苯胺(aniline)之重氮化溶液作用而成。先製取苯胺。苯胺係鐵屑及鹽酸或氯化亞鐵作用於硝基苯，加石灰後行水蒸氣蒸餾而得。此處之反應可以下方程式示之：



本反應用極少之鹽酸，即可完成，因鐵遇鹽酸有氯化亞鐵生成，而氯化亞鐵本身亦爲強還原劑，故遇水即起還原作

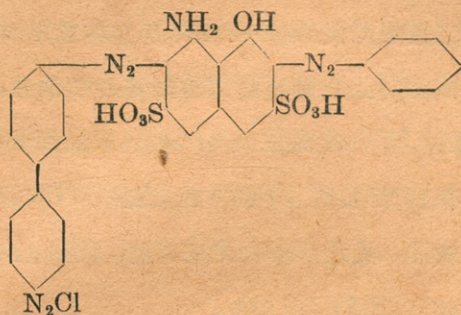


第4圖 工業上製苯胺之用器

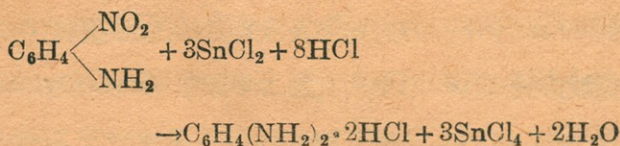
硝基苯、水及少許之酸先行放入反應鍋，鐵屑由總孔投入，乃開動攪拌器。待反應完全，通以水蒸氣。於是蒸氣經冷凝器而達接收塔。粗製苯胺通出後，其水導入水蒸氣發生器。

用也。取硝基苯及鐵屑各 44 gm. 共混和於瓶內，乃分次加鹽酸，每次 5 cc.，善加振盪。此時反應甚劇，應維持其 70°C. 之溫度。待硝基苯之臭氣消失，乃加水 50 cc.，又分次加 10 gm. 無水碳酸鈉。然後其鹼性混合液，用水蒸氣蒸餾之。苯胺及水共集於承接瓶內，前者為無色之油。當蒸餾物不復混濁而為清澄體時，停止蒸餾。蒸餾物中之油，於分液漏斗，分次用少量氯仿(約 30 cc.) 浸漬之。分去水，加少許固體碳酸鉀，令其乾燥。取其清澄溶液，放於蒸餾瓶，行蒸餾。先收回氯仿，及溫度達 100°C.，另換承接瓶，於 182—183°C. 蒸餾取苯胺，得約 30 gm.。為無色有毒之油狀液體，難溶於水；遇鹽酸則為可溶之鹽酸鹽。

苯胺製得後，取 9.3 gm. 與熱水 30 cc. 及濃鹽酸 25 cc. 共拌勻。待冷至 40°C.，加足量之水，令其冷至 0°C.。隨拌加亞硝酸鈉 7 gm. 之溶液 (20% 溶液)。作用完全後，於 5°C 時加於甲種半製品，如屬必要，可加以冰。善拌勻，並加碳酸鈉 26 gm. 溶於冷水 120 cc. 之溶液；於是所有之物，均幾變為溶液，隨後即有新半製品析出。其分子式如下：



(三)染料 先製取間苯二胺 (*m*-phenylene diamine)。此物係間硝基苯胺 (*m*-nitraniline) 受還原作用而成。取氯化亞錫 ($\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$) 60 gm. 溶於濃鹽酸 100 cc. 之溶液，盛於圓底燒瓶，乃徐徐加 10 gm. 間硝基苯胺，於水溫鍋上加熱，及加水不復有沈澱；約半小時許，用水 100 cc. 沖稀之。熱至迨沸，通入硫化氫，使錫完全為硫化物而沈澱。宜時濾取濾液，通硫化氫以試之。沈澱物靜放一夜後，傾取其清澄溶液，於水溫鍋上濃縮之，及結晶開始，乃任其冷卻。濾取氫氯化苯二胺晶體。母液再行濃縮，尙可多得晶體，產約 13.0 gm.。



間苯二胺製得後，取其最純品 11 gm. 溶於少許水中，乃投於乙種半製品。前者即與重氮化合物偶合而成有色之溶液。維持 14°C. 之低溫。一小時後，慎熱至 50°C.，加碳酸鈉 10 gm.。次加食鹽 120 gm. 並濃鹽酸 20 cc.，令其呈酸性，繼續攪拌，及染料完全沈澱為度。乃過濾，加壓，於 100°C. 烘乾之，得約 100 gm.。

性質及用途 直接深黑 EW 可直接染棉、羊毛及皮革為黑色。

甲基橙

Methyl orange $\text{SO}_3\text{Na} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}:\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$

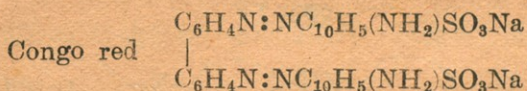
製法 甲基橙學名二甲氨基偶氮苯磺酸鈉，為氨基苯磺酸經重氮作用後，與氫氯化二甲氨基苯之水溶液共作用而成。

取氨基苯磺酸 10 gm. 溶於碳酸鈉溶液 (2.5 gm. 無水碳酸鈉溶於 100 cc. 水中)，加亞硝酸鈉溶液 (3.5 gm. 固體溶於 20 cc. 水中)。乃將此混合液冷於冰，徐加鹽酸 (6 gm. 濃鹽酸溶於 10 cc. 水中)。次加二甲苯胺 (dimethyl aniline) 溶液 (6 gm. 二甲苯胺溶於 6 cc. 濃鹽酸及 20 cc. 水

中),並用氫氧化鈉溶液使其變呈鹼性。於是加食鹽 20 gm. 以助其沈澱物之生長。濾清,於熱水中結晶之,即得甲基橙。

性質及用途 甲基橙為鮮橙黃色粉末,可溶於水,呈黃色。其遊離酸呈紅色。根據此性質,分析化學上常用作指示劑。於染色術上,亦有用作染料者。

剛果紅



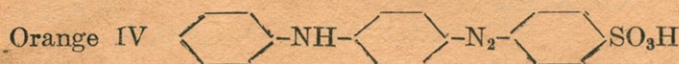
製法 剛果紅為氯化雙重氮聯苯與氨基萘磺酸 (naphthionic acid) 共作用而成。

先取對二氨基聯苯 18.6 gm.,按上直接深黑之甲種半製品之製法,用鹽酸與亞硝酸鈉行重氮化作用,次與氨基萘磺酸鈉 50 gm. 及乙酸鈉 50 gm. 溶於水 200 cc. 之溶液共混和。維持 5°C. 之溫度約一小時;然後徐徐升至 20°C., 五小時後,升溫至 30°C., 於此溫攪拌二十四小時。在第三日可升溫至 55°C.。乃借氧化鎂 40 gm. 共熱至沸,於是剛果紅為鎂鹽而沈澱。過濾,沈澱物用水洗淨。洗過之鎂鹽,用沸水 500 cc. 使呈漿狀,次加碳酸鈉 15 gm. 以分解之,

鎂即為碳酸鹽而沈澱，而染料為鈉鹽溶於溶液。乘熱過濾，用水洗碳酸鎂沈澱物。按濾液之容積，加 15% 之食鹽，剛果紅即為鮮紅色而沈澱。乾後計得約 70 gm.。

性質及用途 剛果紅為深紅色粉末。遇酸，生遊離酸呈藍色，故於分析化學上常用作指示劑。染色工業上常用以直接染棉，色甚鮮明。

橙黃 IV



製法 橙黃 IV 為重氮氨基苯磺酸(diazo-sulphanilic acid)與二苯胺(diphenylamine)共作用而成。

氨基苯磺酸($C_6H_4(NH_2)SO_3H$)係苯胺與硫酸共作用而得。取苯胺 50 gm. 與濃硫酸 160 gm. 慎混和於圓底燒瓶，於油溫鍋上 $180-190^{\circ}C$. 加熱 4—5 小時。及取試料少許，投於熱水，加多量氫氧化鈉溶液不復有苯胺分出，乃將其傾於冷水，氨基苯磺酸即為灰色晶體而析出。過濾，用少許冷水洗之，於熱水中加少許骨炭，消色後重結晶之，得 50—60 gm. 無色之產品。氨基苯磺酸為無色斜方片狀結晶，含有二分子結晶水；於空氣中則漸消失，變結晶為

粉末。難溶於冷水，而易溶於熱水。

當氨基苯磺酸製得後，取 52 gm. 溶於碳酸鈉 16 gm. 及水 300 cc. 之溶液。其餘剩之苯胺，可煮沸蒸去之。乃過濾去不純質，加濃硫酸 35 gm. 使呈酸性。並用外冷法降低其溫度至 12°C ., 然後徐徐加亞硝酸鈉 22 gm. 溶於少許水之溶液以行重氮作用。約一小時後，濾取其難溶之重氮氨基苯磺酸(但十分乾燥，有劇爆炸性)。其晶體用 90% 乙醇 250 cc. 拌成漿狀，令冷至 12°C ., 以備與二苯胺共作用以成染料。

二苯胺 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}]$ 爲苯胺與氫氯化苯胺，於 210 至 240°C . 共作用而成。即取苯胺 54 gm. 與氫氯化苯胺 51 gm., 於 240°C . 密閉管，加熱二十四小時。當爐冷後，將管啓開，其熔融之物投於大燒杯，管內用約 100 cc. 鹽酸(2 分濃鹽酸，加水 1 分)洗滌之，乃得氫氯化苯胺及二苯胺溶液。再加沸水約 3000 cc., 則氫氯化二苯胺起水解作用而成二苯胺及鹽酸；前者爲重油液體沈於杯底。靜置一夜後，變爲固體，乃濾取之，乾於多孔片上。將粗製二苯胺放於曲頸甌蒸餾之，則有淡色之油狀液體蒸出。達承接瓶爲固體，幾爲純粹之苯胺，得約 32 gm. 乃溶於輕石油(lig-

roin), 用骨炭消色後, 濾清, 冷後即得純品。二苯胺為無色片狀晶體, 稍有芬芳之香氣。熔點 54°C ., 沸點 302°C .. 不溶於水, 而溶於乙醚及乙醇。

當二苯胺製成後, 取 38 gm. 與上重氮氨基苯磺酸之乙醇溶液共混和, 此際無色質生成, 乃蓋以硬紙板, 加濃鹽酸 12 gm.; 並善加攪拌。維持 12°C . 之溫度一小時, 14°C . 二小時, 18°C . 二小時, 然後於水溫鍋上徐徐升至 35°C .. 染料乃潑散於容器之周圍, 可用少許乙醇洗下。再繼續攪拌六小時, 次日用水 1000 cc. 稀釋之。濾取不可溶者, 用水洗, 及洗液呈純黃色乃止。其灰藍色物用水 200 cc. 拌成漿, 煮沸, 加碳酸鉀 30 gm., 於是於二十四小時內, 染料完全為鮮藍紫色之鉀鹽晶體而析出。濾取之, 烘乾於 100°C ., 產約 75 gm. 染料。

性質及用途 橙黃 IV 常用染羊毛, 因其黃色純正, 且耐洗與曬也。

不褪黃

Fast yellow $\text{SO}_3\text{HC}_6\text{H}_4\text{N}:\text{NC}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)\text{SO}_3\text{H}$

製法 不褪黃為氨基偶氮苯 (aminoazobenzene) 行

二磺酸化作用而成；其一磺酸基與偶氮基成對位，其第二磺酸基與氨基成隣位。

氨基偶氮苯 ($C_6H_5N:NC_6H_4\cdot NH_2$) 爲氨基重氮苯 (diazoaminobenzene) 與氫氯化苯胺共溫熱而成。當苯胺 250 gm. 與濃鹽酸 110 cc. 共善混和於燒杯，乃令其冷卻至 $32^\circ C.$ ，於半小時內，加 45 gm. 亞硝酸鈉(溶於少量水中)，其溫度不得超過 $34^\circ C.$ 。二小時後升溫至 $40^\circ C.$ ，一小時後升溫至 $46^\circ C.$ ，又三小時。然後將此混合液，隨拌加於盛有水及冰各 250 gm. 之瓷皿，次加濃鹽酸約 200 cc.，及對剛果紅呈酸性反應(變藍色)爲止。於是其過量之苯胺變爲溶液，其難溶者卽爲氫氯化氨基偶氮苯。濾清，用含有 2% 鹽酸之 10% 鹽水洗之，末用 2% 鹽酸。乾於 $50^\circ C.$ ，但須防其溫度過高，否則將有藍黑色染料，名爲 induline 者生成也。供製染料者，不用遊離體，常爲氫氯化物，係美麗之藍色針狀晶體。

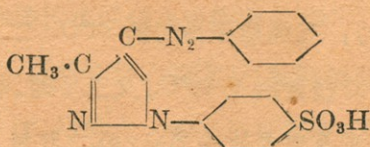
取氫氯化氨基偶氮苯一分，加於三倍重量之發煙硫酸 (SO_3 20%)，於 $25^\circ C.$ 攪拌多時；試取其試料少許，及易溶於碳酸鈉液，乃升溫至 $40^\circ C.$ ，繼續攪拌，後投於水中，待可完全溶化爲度；約需五小時。然後將此磺酸化混合物

移傾於六倍重之冰上，加食鹽 200 gm.，即有肉色沈澱物生成。濾取之，用 15% 食鹽水加以洗滌。壓乾，沈澱物用水少許拌勻；於 50°C. 加碳酸鈉，及色變純黃色爲止。不褪黃不能用鹽析出，但可於 90°C. 下之溫度直接蒸乾。

性質及用途 不褪黃可染羊毛爲黃色。

不褪鮮黃 G

Fast light yellow G



製法 不褪鮮黃 G 爲苯磺酸甲基二氮一烯伍圓酮 (1-sulphonphenyl-3-methyl-5-pyrazolone) 受重氮作用而成。

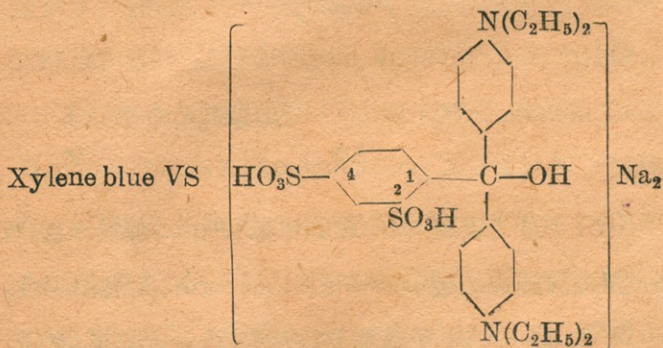
苯磺酸甲基二氮一烯伍圓酮爲苯肼磺酸 19.7 gm. 投於 40% 乙酸 80 gm. 之溶液，加乙醯乙酸酯 (aceto-acetic ester) 13 gm. 共作用而成。即於逆流冷凝器下共煮沸一小時，乃繼續攪拌，令其冷卻至 15°C.，圓酮即爲結晶體而析出，得乾燥體約 27 gm.。

取苯磺酸甲基二氮一烯伍圓酮 26 gm. 溶於水 120 cc. 及碳酸鈉 6 gm. 之溶液，次加乙醯鈉 30 gm.。待冷至 0°C.，

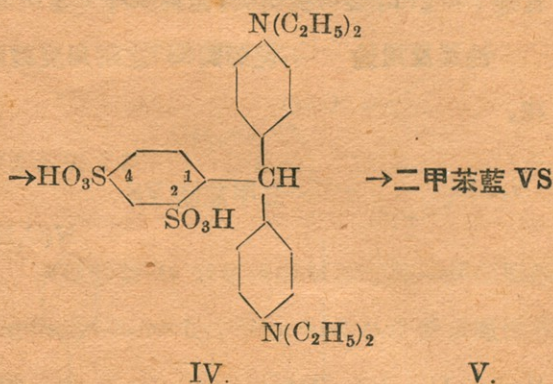
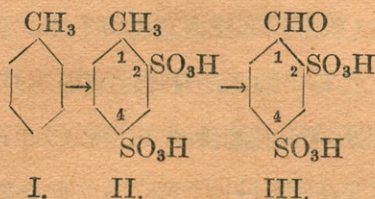
乃與重氮苯溶液（重氮苯溶液由苯胺 9.3 gm. 製成，見前直接深黑 EW 之乙種半製品之苯胺之重氮化）共混和，及取少許，用食鹽沈澱後，遇鹼性間苯二酚（resorcinol）溶液不復呈紅色為度，計需 4—6 小時。乃將混合體煮沸，加食鹽 100 gm.，染料析出矣，產約 40 gm.。

性質及用途 不褪鮮黃 G 之耐用度較前不褪黃為佳。

二甲苯藍 VS



製法 製造二甲苯藍 VS 以甲苯(toluene) I 為起點，次為甲苯二磺酸(toluene disulphonic acid) II，再為苯甲醛二磺酸 (benzaldehyde disulphonic acid) III，更為無色基體染料 IV，然後氧化為染料 V。其反應式有如下示：



(一) 甲苯二磺酸 II. 取純甲苯 46 gm., 加熱至沸, 乃於一刻鐘內滴加硫酸 (100% H_2SO_4) 80 gm., 共混和。次熱至 $125^\circ C.$, 約一小時, 甲苯將完全消失, 乃令冷卻至 $30^\circ C.$ 。於半小時內, 滴加含 SO_3 66% 之硫酸 220 gm.。加熱至 $124^\circ C.$, 約四小時, 甲苯完全變為二磺酸。其混合體用硫酸 (66°Bé.) 100 gm. 稀釋之。

(二) 苯甲醛二磺酸 III. 乃分次加二氧化錳 100 gm.,

善加攪拌，維持約 25°C . 之溫度。加畢，於 50°C . 續加攪拌三小時，乃升溫至 120°C .，此際其混合體常變為厚漿體，攪拌非易。深色之二氧化錳即漸變為淺灰色，但鮮有完全消失者。靜置十二小時後，用水 2000 cc. 稀釋之，加石灰乳(氧化鈣 25 gm.)，及無機酸之反應完全消失為度，但對石蕊試紙應不得呈顯明之藍色，否則其醛磺酸將被破壞也。至於硫酸鈣之漿質，可用濃碳酸鈉液(約 50 gm. 無水碳酸鈉)以處理之。試取濾液少許，及加碳酸鈉不復有沈澱為度。乃過濾，去硫酸鈣及氧化錳，並善洗之。其弱鹼性濾液於真空器濃縮為 250 cc.，如有沈澱物，可再過濾。

(三)縮合為無色基體 IV. 取上溶液，與硫酸 (66°Bé .) 45 gm. 及二乙苯胺(diethylaniline)共於逆流器下加熱至沸。二日後停火，以 30% 氫氧化鈉溶液 100 gm. 令其呈鹼性反應。餘剩之二乙苯胺用水蒸氣驅除之。如屬必要，應將其溶液濾清。其濾液然後以濃鹽酸約 50 gm. 使適呈酸性。無色基體乃於二十四小時內為白色針狀晶體而沈澱。濾取，用水洗。於 80°C . 烘乾，得約 70 gm.。

(四)氧化為染料 V. 取無色基體 50 gm.，溶於沸碳酸鈉溶液(用無水碳酸鈉 8 gm.)，因其難溶於冷碳酸鈉溶

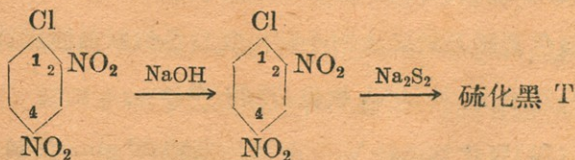
液也。其溶液對石蕊應呈中性，於 0°C . 稀釋為 1800 cc. 加濃硫酸 15 gm. 與過氧化鉛 22 gm. 之混合體。於 $0-5^{\circ}\text{C}$. 靜放一小時後，乃熱至 80°C . 過濾去硫酸鉛沈澱物。濾液於真空器中濃縮為 150 cc. 加食鹽 50 gm. 染料乃於一日內為美麗之晶體而析出。濾清，用少許飽和食鹽水洗滌之。加一滴氨水以中和其遺剩之微量無機酸，烘乾得 32 gm. 染料。

性質及用途 本品可染絲與羊毛，染鍋中若加以酸，着色尤佳。

硫化黑 T

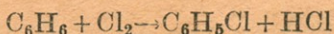
Sulphur black T 構造式未知

製法 硫化黑 T 除可由二硝基酚製造外，又可由二硝基氯苯 (dinitrochlorbenzene) 製成之，其反應式如次示：



二硝基氯苯為氯苯 (chlorobenzene) 行硝化而成。

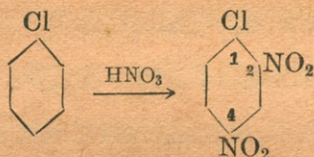
(一) 氯苯 爲五氯化磷偕酚 (phenol) 共作用而成。但大多於少量鋁汞偶 (aluminium-mercury couple) 傳導體存在時, 以氯直接作用於苯而得:



即取曾偕少許金屬鈉蒸餾過之苯 250 cc., 盛於圓底燒瓶, 瓶口配一逆流冷凝器, 並插一導氣管, 深達溶液之中, 以備導入氯氣之用。另加鋁汞偶 (係氯化汞飽和溶液加於剪成條或成卷之鋁箔, 汞乃被於鋁箔而成) 0.5 gm.。將瓶秤重, 乃通以乾燥之氯。於反應進行之際, 有熱量並氯化氫發生, 宜浸於冷水, 繼續行氯化作用, 及重量增高約 75 gm.。將其移傾於等容量之水中, 於是重氯苯分出矣。用稀氫氧化鈉溶液及水分別洗滌之, 然後加氯化鈣除去水分。分餾之, 集取沸於 125-135°C. 間者, 又重行蒸餾 (129-132°C.), 產約 145 gm.。氯苯爲無色有芳香之液體, 沸點 132°C., 比重 1.1064; 可溶於乙醇及乙醚。

(二) 二硝基氯苯 當氯苯製得後, 乃隨拌滴加 113 gm. 於含有 50% 硝酸之 350 gm. 之混合酸, 使起硝化, 維持其低於 5°C. 之溫度。加畢, 於 5-10°C. 又續加攪拌一小時。次徐徐升溫至 50°C. 於此溫又熱一小時。乃隨劇烈

攪拌，慎滴加濃硫酸(66°Bé.) 350 gm.。於 115°C. 又熱半小時。冷後傾於 2000 cc. 水中，即有灰黃色固體生成。分取之，溶於熱水，以除所有之酸，即得化學的純製品，產約 200 gm.。熔點 51°C.。

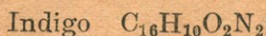


(三)染料 取二硝基氯苯 70 gm.，借水 120 cc. 隨拌加熱至 90°C.，次於二小時內加 35% 苛性鈉溶液 108 gm.，如其反應不致變呈強鹼性。繼續加熱，及取試料少許，投於水可溶為清澄之溶液為度。如屬必需，可再添加氫氧化鈉溶液。乃令其冷卻至 45°C.，加硫 50 gm. 及硫化鈉晶體 125 gm. 溶於水 125 cc. 之溶液。溫度乃升至 60°C.，容積增為 600 cc.。次於水溫鍋上慎熱至 80°C.，二小時後，於油溫鍋上熱至 105°C.。然後於逆流器下，不加攪拌，煮沸三十小時，乃用水 600 cc. 沖稀之。冷至 60°C.，通以空氣，及染料完全沈澱為止。過濾，於 70°C. 之溫度中烘乾，得約 70 gm. 染料。

性質及用途 硫化黑 T 常用染棉為黑色。染料應溶

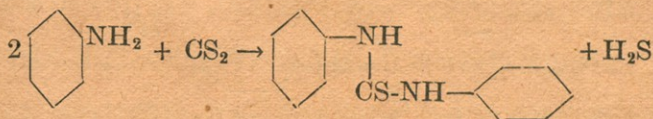
於其四倍重量之硫化鈉晶體之溶液 其色耐洗與曬。

靛藍



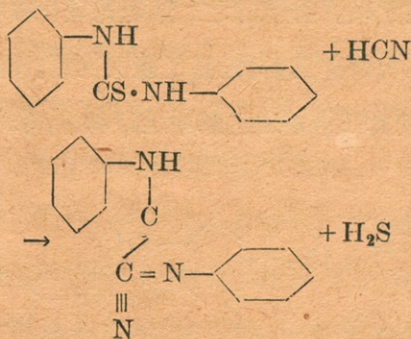
製法 靛藍天然產於如木藍 (*Indigofera tinctoria*)、菘藍 (*Isatis tinctoria*) 及其他諸植物。今日市上之商品，大多為萘或苯二甲酸之合成品。其合成法有多種。今舉 Traugott Sandmeyer 法如次。

(一) 二苯氨基硫化碳 (Thio-carbanilide) 取純苯胺 186 gm. 與純二硫化碳 100 gm. 共煮沸，及硫化氫發生停止為止，約需二日。乃於油溫鍋上升溫至 160°C ., 蒸餾去過剩之二硫化碳。將熔融之二苯氨基硫化碳移傾於平底淺盤，令冷，次研碎為粉。此品已適供次用。但欲製成化學的純品，可於其三倍重之乙醇中重行結晶，得約 230 gm.。熔點 151°C ..



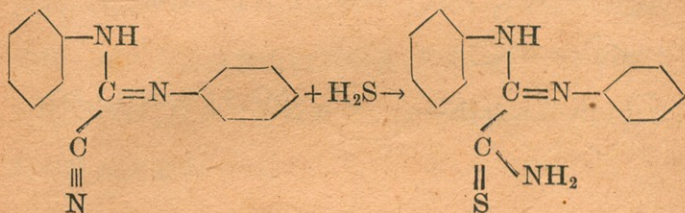
(二) 氫氰碳二苯亞胺 (Hydrocyancarbodiphenylimide) 取硝酸鉛 350 gm. 溶於 100 cc. 熱水，於 95°C ., 以

無水碳酸鈉約 120 gm. 使其沈澱之。沈澱物用水洗淨。其濕鹽基性碳酸鉛偕 90% 乙醇 600 gm. 於逆流冷凝器下共拌成均勻之漿質。乃加 228 gm. 極細之二苯氨基硫化碳粉。於 25°C. 時加 60 gm. 商業用氰化鈉。隨攪拌，於一小時內升溫至 70°C. 取濾液少許，與鹽基性碳酸鉛應不復呈黑色。否則宜再加熱一小時。若仍有黑色之發現，因除硫化作用尚未完全，應添加少許碳酸鉛及氰化鈉。加熱至沸，乘熱過濾。濾渣用乙醇 500 cc. 浸漬 2—3 次。濾液及浸漬液共混和，靜放之，氫氰碳二苯亞胺析出矣；初得極純潔之品約 160 gm.。其母液濃縮之，尚可多得 40 gm.。結晶體為黃色細稜晶，熔點 137°C.。

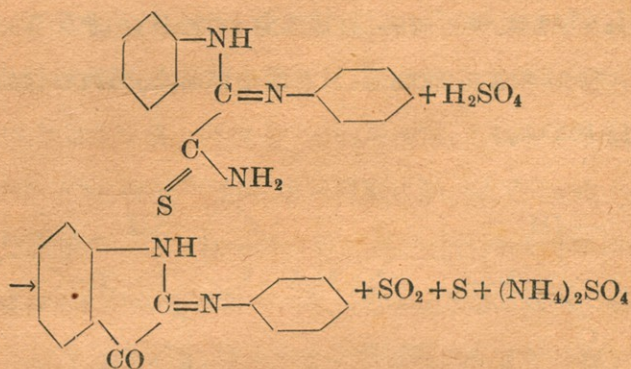


(三) 硫醯胺 (Thioamide) 取氫氰碳二苯亞胺細粉 200 gm., 於 35°C. 時用黃色硫化銨溶液 (H_2S 35 gm., 20%

NH_3 460 gm., S 25 gm.) 拌成漿質, 乃過濾, 用水洗淨, 烘乾, 得約 220 gm. 硫醯胺。於乙醇中結晶之, 為黃色稜晶, 熔點 162°C 。



(四) α -Isatin-anilide 取 94% 硫酸 800 gm. 熱至 94°C ., 乃於一刻鐘內徐徐加以硫醯胺粉末 200 gm.; 如混合體之溫度超過 94°C ., 應即降低。加畢, 於 $106-108^\circ\text{C}$. 又熱一小時, 及二氧化硫完全逸去為止。乃冷卻至 20°C ., 移傾於水 1000 cc., 冰 2000 gm. 及食鹽 500 gm. 之混合物。繼續攪拌, 氫氯化 isatin-anilide 即偕細硫黃為淡紅褐色沈澱物而分出。過濾, 沈澱物用 20% 食鹽水洗滌。次偕水及稀碳酸鈉溶液共攪拌以去其酸, 及微呈鹼性反應為止。濾取其混合沈澱物, 洗淨。乾後用冷二硫化碳浸漬之以除硫黃。 α -isatin-anilide 然後於熱乙醇中結晶之, 得深色針狀晶約 150 gm., 熔點 126°C 。

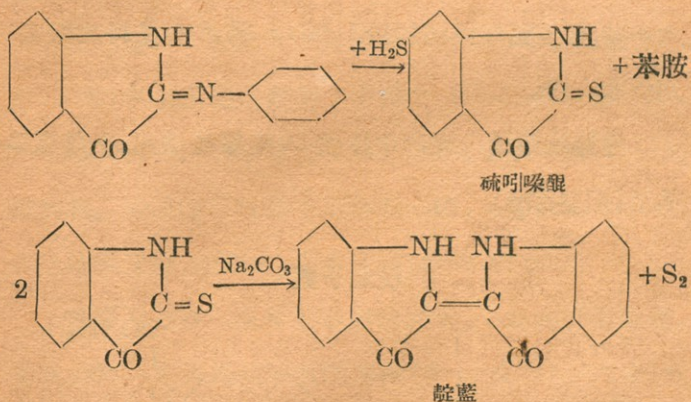


本品借稍過量之稀鹽酸共煮沸，即分出苯胺，純吲哚乃沈澱矣。於熱水中重行結晶，因其易溶於熱水也。熔點 $200-201^\circ\text{C}$ 。此品為製造甕染染料 (vat colours) 重要之半製品。

(五) 硫吲哚醌 (α -Thioisatin) 及靛藍 由 α -isatin-anilide 於硫酸之溶液，已可製取靛藍，可不必分取其純品；因由其溶液可直接製得硫吲哚醌也。

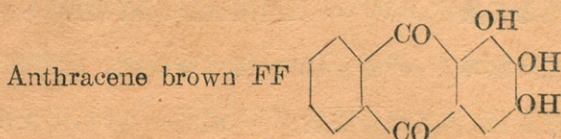
當從 200 gm. 硫醯胺製成之吲哚醌溶液，與氫硫化鈉 (sodium hydrosulphide) 溶液 (取氫氧化鈉 45 gm. 溶於 150 cc. 水中，通以硫化氫而成) 共混和後，乃移傾於 6000 cc. 冰水中。約半小時後，硫吲哚醌為褐色沈澱物而析出，硫酸苯胺則遺剩於溶液。待其濾液與硫化鈉不復有

沈澱後，過濾。洗沈澱物，及母液有 1.007 之比重 (1°Bé.)，其沈澱物乃與水 3000 cc. 及濃碳酸鈉溶液共拌和，待呈強鹼性反應為止，約需 30 gm. 無水碳酸鈉。此際靛藍之生成甚易，即將其混合液於 60°C. 溫熱一小時，停止攪拌，放置一夜。次日濾取靛藍及硫黃，洗滌，於 80°C. 烘乾之。乾燥之色料，用其二倍重量之二硫化碳行浸漬以除硫黃，計可得純靛藍 80 gm.。



性質及用途 靛藍為藍色染料，屬於甕染染料類。不溶於水，但溶於鹼性還原劑，而成無色之靛白 (indigo-white)。織物由此鹼性還原劑鍋浸染後，露於空氣中，則漸氧化復為靛藍，而固著於纖維上矣，色甚耐用。

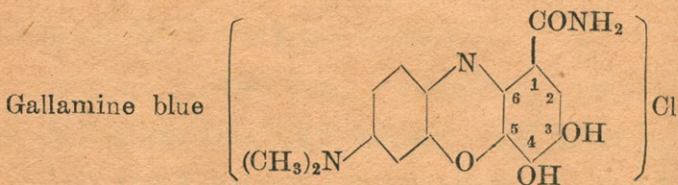
蔥褐 FF



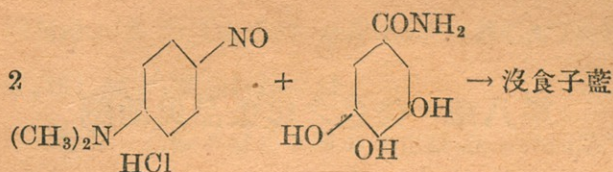
製法 取純苯甲酸 36.6 gm. 溶於硫酸(100% H_2SO_4) 300 gm.; 攪拌為溶液後, 乃徐徐加熱至 $90^\circ C.$, 於此溫在一小時內分次加純乾燥沒食子酸(gallic acid)。維持 $118^\circ C.$ 六小時, 然後隨拌慎滴加於 1000 cc. 沸水中, 染料沈澱矣; 用熱水洗淨。

性質及用途 常與水拌成 20% 漿體供用。染鉻媒染羊毛, 則呈棕色。

沒食子藍



製法 沒食子藍為亞硝基二甲苯胺 (nitroso-dimethyl-aniline) 與沒食子酸或其醯胺共作用而成:



(一)亞硝基二甲苯胺 取二甲苯胺 100 gm. 與 30% 鹽酸 200 gm. 共混和，於冷時加冰 300 gm.。乃滴加亞硝酸鈉(100%) 60 gm. 之濃溶液。次靜放六小時，濾取其晶體，壓乾，即可供次用。

(二)染料 取沒食子醯胺(92%純度) 20 gm. 溶於乙醇(90%)中，於逆流冷凝器下煮沸之，乃分三次加由 75 gm. 二甲苯胺製得之亞硝基二甲苯胺。每次十五分鐘，約三刻鐘加畢。於逆流冷凝器下再熱四小時，乃靜放十二小時。於是染料沈澱，濾取之，用水洗淨，得約 40 gm.。

性質及用途 沒食子藍難溶於水，不能直接供染用。若取染料一分與亞硫酸氫鈉溶液(含 25% SO_3) 六分，於 50°C . 水溫鍋上溫熱之，及亞硫酸逸盡。約一小時後，熱至 85°C .，又熱 1—3 日，俾其混合物之色澤變為純灰綠色乃止，即可供染用。如染羊毛，用乙酸鉻為媒染劑，則呈美麗之藍色。又可供棉之印花之用。

第八章 染色之媒染品與助劑

凡染料之不能直接染色於纖維間者，常用媒染劑以助之，即使用各種無機或有機工業藥品，俾染料得固着於纖維上也。在有機工業藥品中，其最常用者，則有醋酸鉻、醋酸鐵及鞣酸。於染色或媒染時，因欲令其着色均勻，故其染鍋，又常加用助劑以調節其緩急；在有機工業藥品之中，當以甲酸或草酸為最常用。

醋酸

Acetic acid CH_3COOH

製法 學名乙酸，為乙醇於鉑粉存在時受氧化而成。乙醛於空氣中，亦可氧化為乙酸；而乙醛可由乙炔製成；故將可成為工業的方法也。

又木材行乾餾，可得副產粗製乙酸。即由乾餾木材所得之木醋酸 (pyroligneous acid)，用石灰作用之，使乙酸中和為乙酸鈣。此粗製乙酸鈣借硫酸或鹽酸共熱後，乃蒸

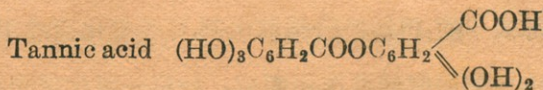
餾而得 75% 濃度之乙酸；分餾之，先得稀乙酸，次為冰乙酸。冰乙酸者，為最純淨之酸。

性質 乙酸為無色有醋酸味之液體。沸點 119°C ，比重於 15°C 為 1.055。其於 7°C 可凝固如冰者，稱為冰乙酸。可溶於水、乙醇及乙醚。

用途 乙酸為製各種有機化合物如染料、藥品及香料等之原料。其鹽類如醋酸鉻、醋酸鐵及醋酸鋁等，為染色工業上常用之媒染劑。

乙酸又可用製乙酸纖維素人造絲；並可用為食物之防腐劑或調味品；如調味之醋，常含有 4—6% 乙酸。

鞣酸



製法 鞣酸又名鞣素。植物界分佈甚廣，主產於沒食子、栗樹、蘇木及厚朴等之樹皮，可用水或水及乙醇以浸出之。

性質 鞣酸為無色無定形之物質，有澀味，加熱變深色，於 215°C 則分解，可溶於水及乙醇。

用途 染色工業上，鞣酸常為鹽基性染料之媒染劑。當棉或絲之織物浸於鞣酸溶液之後，此二種纖維各能吸收其鞣酸，絲之吸收量尤大，故又常作為絲之增量劑。

鞣酸在鞣革工業上尤大量用之，因其遇膠質或含膠之物，能結成不溶化性之物質，故可使生皮成為強韌之革。

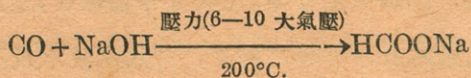
又遇三氯化鐵，為深藍色溶液；故又常供製墨水。於醫藥上，用其 2.5% 之水溶液，可治燒腫或湯傷。

甲酸

Formic acid HCOOH

製法 甲酸通稱蟻酸。其在自然界分佈甚廣。若取蟻而蒸餾之，即得此酸。

甲醇或甲醛，用鉑黑粉為催化劑，可受氧化而成甲酸。通常係由其鹽類借酸共作用而成。如以一氧化碳作用於氫氧化鈉，即得甲酸鈉：



次借計算量之濃硫酸共熱之以成甲酸。如是所得者，其濃度為 90%，再借濃硫酸於減壓下蒸餾之，則可得無水甲酸。

乾燥之硫化氫通過盛有甲酸鉛之紅熱管，亦可得無

水之甲酸。於壓力下用鈀爲催化劑，則可以氫與二氧化碳直接作用而成。

甘油偕草酸共熱之，亦可得甲酸；所用之甘油，可供製無限量之甲酸。其甘油先於蒸發皿上加熱去水，及溫度計浸於液體爲 175°C . 時，乃取其 50 gm.，偕普通結晶草酸 50 gm. 共投於曲頸甌，於鐵絲網上加熱，另接以冷凝器與盛蒸餾液之承接瓶。甌之頂端，設一溫度計，其球端浸於液內。作用起始於 80°C .，於 90°C . 有二氧化碳發生。繼續升溫至 $105-110^{\circ}\text{C}$.，及氣體發生弛緩後，乃使其冷至 80°C .，再加 50 gm. 草酸，待得適量甲酸乃止。

性質 甲酸爲無色流動性有似二氧化硫臭氣之液體。沸點 100°C .，比重於 0°C . 爲 1.223。於 -1°C . 能凝固爲無色晶體；熔點 8.6°C .。可溶於水及乙醇。

用途 甲酸在染棉術上，爲一種助劑，可使纖維上着色均勻。鞣革工業上常用作脫灰劑。橡膠工業上可用以爲凝固劑。並常用製各種藥物，尤大量供製草酸。

草酸

Oxalic acid $\text{HOOC}\cdot\text{COOH}$

製法 草酸學名乙二酸，可視為乙二醇之氧化物。常為鉀鹽($K_2C_2O_4$)存於植物之中，尤以酢漿草及羊蹄草為最著。其為鈣鹽者，常存於大黃、苔以及其他諸植物。

當硝酸作用於糖，或纖維素（木屑等）借氫氧化鉀或氫氧化鈉於 $200-240^\circ C$. 共熱後，用水浸漬之；其浸出之水溶液，加氯化鈣，不溶之草酸鈣即為沈澱而分出，乃用硫酸處理而得草酸。軟木所得之產量較硬木為多。

同法可由蔗糖及澱粉製得之。取濃硝酸 140 cc. 借五氧化鈮 0.1 gm. 共盛於大燒瓶，於水溫鍋上溫熱之，並加蔗糖 20 gm.。當棕色烟發生後，將瓶浸於冷水。待反應完全後，其液體靜放二十四小時，則有無色草酸晶體析出。其母液再靜放多時，則尚可多得晶體。濾取晶體，於極少量之水中重結晶之，可得 15—20 gm. 草酸。

德國有一種專利方法，係乙炔氣於 $15^\circ C$. 通過含有少許硝酸汞之硝酸（比重 1.305），草酸即為晶體而析出。其發生之氧化氮，使仍為硝酸，以便重複供用。

又甲酸鈉借碳酸鈉共熱之，亦可得鈉鹽之草酸。加鈣鹽於草酸鈉溶液，草酸鈣沈澱矣。此沈澱物遇稀硫酸即分解而為草酸。

性質 草酸為透明斜方大晶體，含有二分子結晶水。性極毒，可溶於水及乙醇，微溶於乙醚。其含水酸熔點 98°C ，於 100°C 失去結晶水變為無水物，及 $110-120^{\circ}\text{C}$ ，則一部分昇華，一部分分解而生一氧化碳、二氧化碳及水等之混合物。

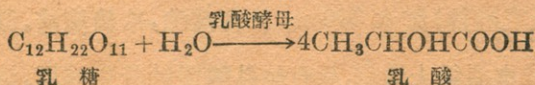
用途 草酸為印染工業上常用之助劑。鐵銹或墨水之垢點，可用草酸溶液洗除之；因草酸可為鐵鹽氧化，而鐵鹽被還原為可溶之亞鐵鹽也。又常供製擦銅油等。

其鹽類如草酸銨 $[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ ，於分析化學上，常用作試藥。二草酸鉀 $(\text{C}_2\text{O}_4\text{KH} \cdot \text{C}_2\text{O}_4\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ 可用製金屬清潔劑。草酸亞鐵鉀 $[\text{FeK}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ 為有力之還原劑，常用為攝影術上之顯影劑。

乳酸

Lactic acid $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$

製法 乳酸學名丙醇[2]酸[1]，為糖類及澱粉等物質受乳酸酵母發酵而製成，是可用次式以表示之：



取蔗糖 50 gm. 溶於 250 cc. 水中，加 50 cc. 腐敗牛乳，5 gm. St. Ivel 乾酪及 15 gm. 碳酸鋅，放於 35°C. 培養器八日至十日，使其發酵，間加攪拌，則其所產之乳酸與碳酸鋅共作用而為鋅鹽，乃用布過濾。其固體物偕水 400 cc. 共煮沸，乘熱過濾。其未溶之餘渣再加水 100 cc. 共熱之；仍乘熱過濾，濾液共混和。冷後，乳酸鋅為無色結晶體 $[(C_3H_5O_3)_2Zn + 3H_2O]$ 而析出。晶體分出後，其母液於水溫鍋上濃縮之，及有結晶體發生乃止。冷後過濾。由此所得之乳酸鋅，常有色澤，應重行結晶。其母液可再濃縮以得晶體。共可產 25—30 gm. 乳酸鋅。加足量稀硫酸於鋅鹽，則成硫酸鋅而遊離其乳酸，乃偕乙醚共振盪之，乳酸溶化矣。分取之，於水溫鍋上行蒸餾，醚即蒸出，遺剩於瓶者，為無色黏液體之乳酸。

若取鮮牛乳 500 cc.，加 St. Ivel 乾酪 15 gm. 及碳酸鋅 20 gm.，於 35°C. 之溫度中靜置八日至十日後，亦可得乳酸。過濾，濾液偕少許碳酸鋅共煮沸。冷後再過濾，於是其濾液清澄矣。固體餘渣（尚含有乾酪素、脂肪、未變之碳酸鋅及乳酸鋅）偕水 300 cc. 又共煮沸，冷後濾清。濾液共混和，於水溫鍋上濃縮，及有結晶體開始發生為度。濾取乳

酸鋅晶體，母液又行濃縮。則尚有晶體分出。共可得 20 gm. 乳酸鋅。乳酸鋅仍如上法用稀鹽酸作用之以得乳酸。

性質 乳酸爲無色濃液體，味酸。比重 1.2485，可溶於水及乙醇。其純粹者可爲晶體，熔點 18°C 。

用途 乳酸於染色術上常用作媒染劑。製革工業上亦常用之。於美國又常用以代檸檬酸或酒石酸，而用於幼童之飼料。供商業及食料者，常爲 50% 及 60% 之濃度者。

第九章 人造樹脂的原料

人造樹脂，係由分子量較小之有機化合物縮合或聚合而成。其常用之原料，有甲醛、酚、甲酚及脲等數種。當甲醛與酚共作用，即成樹脂質，通稱培珀或電木；可用作裝飾之品或具絕緣性之電器與機械的製品。脲遇甲醛，則生縮合作用，亦可製成樹脂，通稱 Plaskon 或 Aldur；用製傘柄或其他日常用品，亦甚適宜。茲將擇其重要之原料分述如次。

甲醛

Formaldehyde HCHO

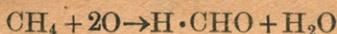
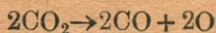
製法 甲醛通稱蟻醛，係甲醇蒸氣與空氣同時通入燒紅之鉑製成銅製之螺線而成；但先為甲醛氣：



此氣乃為水所吸收以收集之。

甲烷與二氧化碳，於 500—700°C. 共熱，亦起氧化作

用而得甲醛；其反應式如次所示：



甲醛之產量約為甲烷用量之 56%。本氧化作用之助長，全賴各種催化劑之存在。常用者有銅、銀及鈳等之氧化物。

如氧化氮偕甲烷於存有破火磚塊之氧化室共熱至 250—560°C.，則甲烷亦可氧化為甲醛。

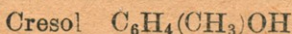
性質 甲醛為氣體，於 -20°C. 則液化為無色溶液，比重 0.815；於 -92°C. 凝為固體。對耳目及咽喉有刺激性。可溶於水，其含 40% 甲醛之水溶液，為商業上常用者，通稱福爾謨林 (formalin)。

用途 福爾謨林有使膠具不溶於水之性質。與酚共混和，可用製人造樹脂以造電木與電玉。與乾酪質或大豆蛋白共作用，亦縮合而成人造樹脂，可造假象牙系之用品。若與脲相縮合，則得造成玻璃似之人造樹脂。

福爾謨林又常供消毒及防腐之用；生物學及解剖學之標本之保藏，亦常用本品，且可防其硬化。偕氨水共蒸發至乾涸，得白色晶體脲仿 (urotropine)，醫藥上用以治風濕、痛風等症。染色工業上間有用此以為整理藥品，可使

某種染料牢固於織物，則於洗滌得無褪色之弊。

甲酚

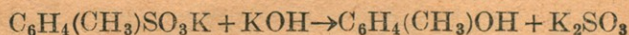


製法 甲酚有隣間及對三種，得之於煤焦油。松及山毛櫸 (beech) 木之焦油中，亦含有本品。可用蒸餾法取得之；但三者之沸點頗相似，難以蒸餾法分離也。

合成法製甲酚，可以相當之甲苯胺 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{NH}_2$ 經亞硝酸之重氮化而製成：



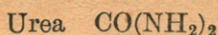
甲苯磺酸鉀偕氫氧化鉀共熱之，亦可製得甲酚：



性質 其隣位者為結晶，沸點 191°C ., 熔點 30.5°C 。
間位者為液體，比重 1.03，沸點 202°C ., 熔點 4°C 。對位者為白色晶體，沸點 201.8°C ., 熔點 36°C 。均難溶於水，但可溶於樹脂或肥皂溶液。

用途 三種甲酚以間位者為最常用，恆供製人造樹脂，溶於肥皂溶液，可製成來沙爾 (lysol)，是為現代家庭常用之防腐劑也。

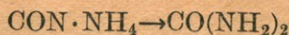
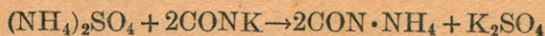
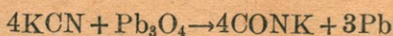
脲



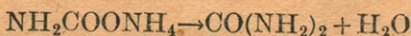
製法 脲為尿之成分之一種，係生理上極重要之化合物。成人每日排洩此物約 30 gm.。故脲可由尿提取之；法取新鮮之尿 500 cc.，於瓷蒸發皿蒸發之，及濃縮約為 150 cc.，於水溫鍋上又加熱，待為厚糖漿體，乃借乙醇 (95%) 100 cc. 共混和，並於水溫鍋上又溫熱片刻。過濾，其濾液盛於蒸發皿。餘渣又用乙醇 50 cc. 分別重行浸漬二次。乙醇濾液共混和，加水 50 cc.，於水溫鍋上濃縮至約 25—30 cc.。乃冷於寒劑，隨拌滴加濃硝酸 (約 25 cc.)，及硝酸脲不復再有沈澱，濾取之，壓乾。溶於沸水，加稀高錳酸鉀數滴，並消色木炭 4—5 gm.，加熱片刻。濾清，將濾液濃縮至約 25 cc.，浸於冰中令冷，隨拌加濃硝酸。濾取純硝酸脲，壓乾，烘燥，秤量。又溶於水中，徐徐加碳酸鈉粉 (每 gm. 硝酸脲用約 1 gm.)。當二氧化碳發生停止後，再借少許消色木炭共熱一刻鐘。濾清，濾液放於蒸發皿蒸乾，用乙醇 (95%) 浸漬數次。取浸漬液，於水溫鍋上濃縮之，待有晶體析出，放於冰上，即得脲之晶體。如仍有色，可重行

結晶。

脲由人工合成者，係氰通於氫氧化鉀之水溶液而成。或取氰化鉀 50 gm.，於鐵皿中加熱，待開始熔融後，隨拌徐徐加以紅氧化鉛 140 gm.。此際又有反應熱發生，故其物質仍繼續熔融。及其熔融靜止時，將其移投於另一鐵皿，乃任其冷卻。成爲固體後，研碎之，加冷水 200 cc.，靜置一小時。過濾，分去金屬之鉛。加硫酸鉀 (25 gm.) 之濃溶液於濾液，於水溫鍋上蒸發至乾涸，但須時加攪拌，以防其有表皮之生成。冷後研碎之，偕乙醇於水溫鍋上煮沸以浸出其脲。乙醇浸漬液於水溫鍋上蒸餾除去乙醇後，乃將餘液投於燒杯，任其結晶，得約 15 gm. 結晶脲。本法所起之反應，可用下列各方程式以表示之：



工業上製脲，係二氧化碳與氨先共作用爲氨基甲酸鉀 (ammonium carbamate)，乃於增壓鍋加熱 (150°C.) 而得脲。



氯化甲醯以氨作用之，亦可得脲。

性質 脲爲白色結晶體，可溶於水及乙醇。熔點 132°C ，於真空加熱則昇華。

用途 脲在工業上常用製人造樹脂；因其與甲醛共作用可製成類似玻璃之電玉，又可製成無色透明有彈性之膠體，堪代替印第安橡皮或作爲噴漆之用。於農業上脲爲有價值之肥料。

第十章 攝影術上之顯影劑

攝影術上所用之軟片或乾片，均塗有氯化銀、碘化銀或溴化銀等之感光性藥品。當其受日光或其他紫光作用時，即起化學變化而分解。惟此際尚無影像，須用有還原性之溶液洗滌之。則片上因感受光之強弱而現出影像，即遊離之銀有多寡也。如是所用之還原劑，通稱顯影劑。至未受作用之銀鹽，仍遺留於片上，遇顯影劑亦無變化，但一見光，立即變為黑色，故於顯影之後，即須用硫代硫酸鈉(sodium thiosulphate)溶液，洗除其未變之銀鹽，始得定其影像。如是之藥品，通稱定影劑。

供定影用之硫代硫酸鈉，屬於無機工業藥品之範圍，故其製造之方法，本書不加敘述。市上供顯影用者，大多為氨基酚類與其衍生物，有如次表所示：

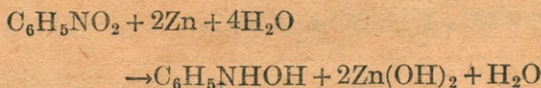
學名	分子式	商業名
氫氯化對氨基酚	$\text{HOC}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$	Rodinal
硫酸對甲氨基酚	$\text{HOC}_6\text{H}_4\text{NHCH}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	Metol
氫氯化 2,4-二氨基酚	$\text{HOC}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HCl}$	Amidol
氫氯化鄰甲氨基酚	$\text{HOC}_6\text{H}_4\text{NHCH}_3 \cdot \text{HCl}$	Ortol

此種化合物均為固體，可溶於水。其中以中列二者為最重要。麥托爾 (metol) 可以鷄納酚 (quinol) 偕甲胺 (methyl amine) 水溶液於壓力下共熱後，投於硫酸而成。亞米多爾 (amidol) 係二氨基酚與鹽酸共作用而得，為灰白色結晶體，常與亞硫酸鈉以供顯影劑之用。

對氨基酚



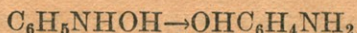
製法 對氨基酚為硝基苯懸浮於硫酸，行電的還原作用而成。當此反應進行之第一步，先於陰極生成苯基羥胺 (phenylhydroxylamine) C_6H_5NHOH ，然後變為對氨基酚。苯基羥胺於實驗室中，可以硝基苯投於氯化銨溶液，加鋅屑還原而得：



即取硝基苯 12 gm. 與氯化銨溶液 (6 gm. 固體溶於 200 cc. 水中) 共盛於燒瓶，乃分次加鋅粉，每次約 1 gm.，於一小時內共加 18 gm.。並善加振盪，同時維持其低於 $15^\circ C.$ 之溫度，如屬必要，可浸於冰水之中。當鋅粉加畢，再

振盪一刻鐘，然後過濾。沈澱物用水 100 cc. 洗滌之，濾液用清潔之食鹽 (80 gm.) 飽和，並令其冷卻至 0°C.，於是苯基羥胺為無色結晶體而析出，過濾，乾於多孔片上。

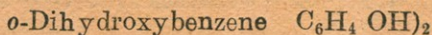
乃取苯基羥胺 1 gm.，徐徐投於濃硫酸 10 cc. 及冰 15 gm. 之混合體，用水 100 cc. 稀釋之，並加熱至沸。試取試料少許，加重鉻酸鉀溶液，嗅其臭氣，如呈對醌 (quinone) 氣，證反應已完全。其酸性溶液以碳酸氫鈉中和之，加食鹽令其飽和，然後用乙醚浸出。蒸餾去乙醚，對氨基酚為結晶體而析出。



性質 對氨基酚為白色結晶體，熔點 186°C.，可溶於水、乙醇及乙醚。

用途 其鹽酸鹽在攝影術上用之為顯影劑，商業上名 rodinal。製造染料亦常用之。

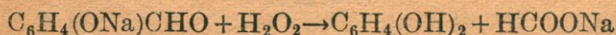
鄰苯二酚



製法 鄰苯二酚通稱兒茶酚 (catechol)，產於甜菜糖。可以兒茶 (catechu) 行乾餾而得。鄰酚磺酸偕氫氧化鉀共

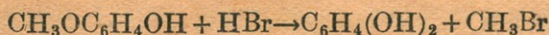
熔融之，亦可得磷苯二酚。

若取 1-羥基苯甲醛[2]122 gm. 投於 *N*/1 氫氧化鈉溶液(1000 cc.)，加 3% 過氧化氫 1420 gm. 亦可製成磷苯二酚：



當上各品共混和後，其溶液即略變呈深色，同時溫度升高至 45—50°C.。靜放 15—20 小時後，加乙酸數滴，以中和其過剩之鹼，乃於減壓下，水溫鍋上，蒸乾其溶液。固體研碎後，偕甲苯 500 cc. 共溫熱至將沸，於是磷苯二酚溶化矣。乘熱過濾，濾液冷卻後，即有淡棕色結晶體析出。傾去甲苯，於減壓下蒸餾之(119—121°C./10 mm.)，其蒸餾物於五倍重之甲苯中重行結晶，可得無色片狀晶磷苯二酚 75—80 gm.。

癒瘡膠粉 (guaiacol) 912 gm. 偕 48% 氫溴酸共熱之，亦可得 690—705 gm. 純磷苯二酚：

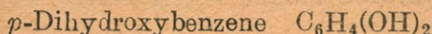


性質 磷苯二酚為無色片狀晶體，具防腐性。熔點 104—105°C.，可昇華。易溶於水、乙醇及乙醚。

用途 攝影術上廣用作顯影劑，因其有強還原性也。

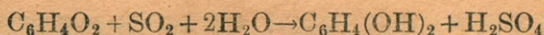
香蘭精 (vanillin) 亦可由此製成 (詳見 D. W. Parkes, J. S. C. I., 1927, 46, 186 T; Chem. and Ind., 1929, 48, 218; J. S. C. I., 1929, 58, 81 T.)。

對苯二酚



製法 對苯二酚通稱鷄納酚 (quinol), 爲配糖體 (glucoside) 名楊梅精 (arbutin) 者行水解作用, 或金鷄納酸 (quinic acid) $C_7H_{12}O_6$ 受二氧化鉛之氧化作用而得。

如以苯胺氧化所得之對醌 (quinone) $C_6H_4O_2$, 用亞硫酸還原之, 亦可得對苯二酚:



即將苯胺 25 gm. 及水 750 cc. 共混和於六圓底燒瓶, 次加濃硫酸 110 cc., 乃放於冰令其冷卻。冷後隨拌分次加少許重鉻酸鉀, 每次間隔約數分鐘。及有 28 gm. 加入, 其溫度仍不宜超過 $10^\circ C.$, 乃靜置過夜。次日, 如法再加重鉻酸鉀 52 gm.。於第一步操作時, 有苯胺黑 (aniline black) 析出; 當第二步進行時, 其固體即漸行溶解, 終爲呈深棕色之溶液。溶液再放置 4—5 小時後, 通以二氧化硫, 待可

嗅得其臭氣乃止。二氧化硫可以濃硫酸滴加於亞硫酸而取得之。如其溶液再靜放 1—2 小時，乃用乙醚分次浸出之。浸出液經蒸餾去乙醚，餘渣於加有少許二氧化硫及骨炭之水中重行結晶，約可得對苯二酚 20 gm.。

性質 對苯二酚為無色針狀晶。熔點 169°C ., 溫熱之可昇華。易溶於水、乙醇、乙醚及熱水。

用途 攝影術上常用作顯影劑，因其有強還原性也，商業上名氫化醌 (hydroquinone)。又常用作藥物。

苯三酚 [1, 2, 3]

Trihydroxybenzene $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$

製法 苯三酚 [1, 2, 3] 通稱沒食子酚 (pyrogallol) 或焦性沒食子酸 (pyrogallic acid), 可由沒食子 (gall nut) 製得，或沒食子酸 (gallie acid) $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3\text{COOH}$ 偕水於增壓鍋共熱之，則失去二氧化碳而成。

性質 苯三酚 [1, 2, 3] 為無色針狀晶體。熔點 132.5°C ., 可昇華而不分解。不易溶於乙醇及乙醚，但易溶於水。

用途 苯三酚 [1, 2, 3] 有強還原性，可使銀鹽或汞

鹽沈澱其銀或汞，故常用於攝影術以爲顯影劑，商業上稱爲派洛 (pyro)。於鹼性溶液，則能迅速吸收氧氣而變呈褐色；因有此特性，故常用於氣體分析，以爲氧之定量之用。又常供製染料之半製品。

本書之參考文獻

J. B. Cohen: Practical Organic Chemistry.

Gilman: Organic Syntheses; Collective Vol. I.

Fierz-David: Dye Chemistry (Translated by Frederick A. Mason)

Adams and Johnson: Laboratory Experiments in Organic Chemistry.

Conant: Organic Chemistry.

Kingzett: Chemical Encyclopaedia

許炳熙及孫豫壽譯：有機化學

索 引

A

- Acetaldehyde, 乙醛,32
 Acetanilide, 乙醯苯胺,39
 Acetic acid, 醋酸,100
 Acetone, 丙酮,11
 Acetophenone, 苯乙酮,40
 Acid anthracene red G, 酸性蒽
 紅 G,73
p-Aminophenol, 對氨基酚, ...115
 Aniline, 苯胺,77
 Anthracene brown FF, 蒽褐
 FF,98

B

- Benzaldehyde disulphonic
 acid, 苯甲醛二磺酸,87
 Benzene, 苯,9
 Benzoic acid, 苯甲酸,45
 Benzoin, 安息香,69
 Benzoyl sulphonimide, 磺醯
 苯甲醯亞胺,57
 Benzyl alcohol, 苯甲醇,20

C

- Carbon tetrachloride, 四氯化
 碳, 15
 Carbonyl chloride, 氯化碳醯,
 29
 Chloral, 三氯乙醛,34
 Chlorobenzene, 氯苯,90
 Chloroform, 氯仿,13
 Citric acid, 檸檬酸,62
 Congo red, 剛果紅,81
 Cresol, 甲酚,110

D

- o*-Dihydroxybenzene, 鄰苯二
 酚, 116
p-Dihydroxybenzene, 對苯二
 酚, 118
 Dimethyl sulphate, 硫酸二甲
 酯,30
 Dinitrochlorbenzene, 二硝基氯
 苯,90
 Diphenylamine, 二苯胺,82

Direct deep black EW, 直接深
黑 EW,75

E

Ethyl acetate, 乙酸乙酯,23
Ethyl alcohol, 乙醇,18
Ethyl butyrate, 丁酸乙酯,72
Ethyl chloride, 氯乙烷,50
Ethyl cinnamate, 苯丙烯酸乙
酯,71
Ethyl ether, 乙醚,6
Ethyl nitrite, 亞硝酸乙酯,43
Ethylene, 乙烯,44
Ethylene dichloride, 二氯化乙
烯,15
Ethylene glycol, 乙二醇,50

F

Fast light yellow G, 不褪鮮黃
G,86
Fast yellow, 不褪黃,84
Formaldehyde, 甲醛,108
Formic acid, 甲酸,102

G

Gallamine blue, 沒食子藍,98
Glucose, 葡萄糖,56
Glycerine, 甘油,51

H

Hydrocyanic acid, 氫氰酸,93
Hydroquinone, 氫化醌,119

I

Indigo, 靛藍,93
Iodoform, 碘仿,35
 α -Isatin-anilide,95

L

Lactic acid, 乳酸,105
Lysol, 來沙爾,110

M

Malic acid, 蘋果酸,64
Methyl acetate, 乙酸甲酯,22
Methyl alcohol, 甲醇,17
Methyl chloride, 氯甲烷,49
Methyl orange, 甲基橙,80

N

Naphthalene, 萘,47
Nitro-glycerine, 硝化甘油,26
Nitroso-dimethylaniline, 亞硝
基二甲苯胺,98

O

Orange IV, 橙黃 IV,82

Oxalic acid, 草酸,103

P

Paraldehyde, 三聚乙醛,22

Phenol, 酚,36

Phenylacetic acid, 苯乙酸,70

Pyro, 派洛,120

S

Saccharin, 甜精,57

Salicylic acid, 水楊酸,42

Sodium glutamate, 味精,65

Sucrose, 蔗糖,54

Sulphanilic acid, 氨基苯磺酸,
..... 82

Sulphur black T, 硫化黑 T,
..... 90

T

Tannic acid, 鞣酸,101

Tartaric acid, 酒酸石,61

Tetrachlorethane, 四氯乙炔, ...16

Thio-amide, 硫醯胺,94

Thio-carbanilide, 二苯氨基硫

化碳, 93

α -Thioisatin, 硫吡啶醌,96

Toluene, 甲苯,10

Toluene disulphonic acid, 甲苯
二磺酸, 87

Toluene-*o*-sulphonamide, 磷甲
苯磺醯胺, 58

Toluene-*o*-sulphonchloride, 氯
化磷甲苯磺醯, 58

Trihydroxybenzene, 苯三酚
[1,2,3]119

Trinitrophenol, 三硝基酚,26

Trinitro-toluene, 三硝基甲苯,
..... 28

U

Urea, 脲,111

V

Vanillin, 香蘭精,67

X

Xylene blue VS, 二甲苯藍 VS
..... 87

中華民國二十六年十一月初版

(64419)

工業叢書
有機工業藥品一冊

每冊實價國幣壹角伍分

外埠酌加運費匯費

5.30

版權所
翻印必究

編著者 朱積煊

發行人 王雲五
上海河南路

印刷所 商務印書館
上海河南路

發行所 商務印書館
上海及各埠

周

五三六五六

五

(本書校對者曹鈞石)

國立中央圖書館台灣分館



3 1111 003699293

中華民國捌拾陸年陸月貳叁日

661

22553

T7.2

有機工業藥品

登記號數 22553

類 碼

661/T7.2

卷 數

備 註



不

注意

- 1 借閱圖書以二星期為限
- 2 請勿圈點、評註、污損、折角
- 3 設有缺頁情事時請即通知出納員

臺灣省立臺北圖書館

15

