

5

化學工業藥品



商務印書館

目次

第一章 烴之氯取代物	1
第一節 氯取代物總說	1
第二節 氯甲烷、氯仿及四氯化碳	3
1. 氯甲烷	3
2. 氯仿(三氯甲烷)	4
3. 四氯化碳	7
第三節 四氯乙烷及三氯化乙烯	10
1. 四氯乙烷	10
2. 三氯化乙烯	12
第四節 氯苯、氯化苳及氯萘	12
1. 一氯苯	12
2. 二氯苯	13
3. 氯化苳	14
4. 氯萘	16
第五節 其他之氯取代物	17
第二章 醇類	19
第一節 甲醇	19
第二節 醇類之合成	25
第三節 乙二醇	28
1. 二溴化乙烯	31
2. 氯乙醇	31
3. 乙二醇醚	31
4. 乙二醇二硝基醚	31
5. 乙二醇之苯二甲酸酯	31
第三章 酚類	32
第一節 石炭酸(即苯酚)	32
1. 由苯磺酸製苯酚法	32
2. 由氯苯製苯酚法	34

第二節 對苯二酚 附間苯二酚及鄰苯二酚	37
第三節 沒食子酸及焦性沒食子酸	39
1. 沒食子酸之製造	39
2. 焦性沒食子酸之製造	40
第四章 醛及酮類	44
第一節 甲醛液	44
第二節 乙醛	49
第三節 呋喃甲醛	54
第四節 丙酮	57
等五章 有機酸類	60
第一節 甲酸(蟻酸)	60
1. 氫氧化鈉法	61
2. 石灰法	63
3. 硫酸鈉石灰法	63
4. 由甲酸鈉製造甲酸	63
第二節 乙酸及乙酐	65
1. 乙酸(醋酸)	65
2. 乙酸鹽	68
3. 乙酐(無水醋酸)	69
第三節 草酸(乙二酸)	73
第四節 乳酸、酒石酸及檸檬酸	75
1. 乳酸	75
2. 酒石酸	77
3. 檸檬酸	79
第五節 水楊酸 附安息香酸(苯甲酸)	81
第六章 酯及醚類	86
第一節 作溶劑之酯	86
第二節 醚(乙醚)	89

有機工業藥品

第一章 烴之氯取代物

第一節 氯取代物總說

烴(碳氫化合物) C_nH_m 之氫原子為氯所取代,則造成 $C_nH_{m-x}Cl_x$ 之氯取代物。茲列舉烴之氯取代物之通性如次: 第一, 氯取代物若與原烴相較, 則沸點更高, 取代之氯原子數愈增, 沸點愈高; 第二, 碳數少之烴即低級烴, 其氯取代物固屬安定, 然碳原子愈多即愈不安定, 一經加熱, 氯則化為鹽酸而行脫離, 或因有水存在而脫離; 第三, 與同一分子結合之氯數愈增, 則不安定之度愈見加大。不僅此也, 氯取代物之溶解性強大, 特具善於溶解諸種不溶於水之物質之性能。又氯原子愈增加即愈難燃燒, 因而其某取代物可作不燃性溶劑, 殊為可貴。今為說明上之關係, 表示重要之氯取代物如次:

烴之氯取代物

碳數	母體名	化學式	沸點 °C.	比重
C ₁	甲 烷	CH ₃ Cl	-24.09	D ⁰ 0.952
		CH ₂ Cl ₂	41.6	D ₄ ⁰ 1.378
		CHCl ₃	61.2	D ₄ ⁰ 1.526
		CCl ₄	76.74	D ⁰ 1.632
C ₂	乙 烷	CH ₃ CH ₂ Cl	12.5	D ⁰ 0.921
		CH ₂ ClCH ₂ Cl	83.5	D ₄ ⁰ 1.281
C ₂	乙 烷	CH ₃ CHCl ₂	59.2	D ₄ ⁰ 1.205
		CH ₃ CCl ₃	74.1	D ⁰ 1.347

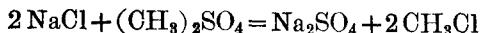
(續前)

碳數	母體名	化學式	沸點 °C.	比重	
C ₃	乙 烯	CH ₂ ClCHCl ₂	113.7	D ⁰ 1.422	
		CH ₂ ClCOCl	130.5	D ⁰ 1.612	
	丙 烷	CHCl ₂ CHCl ₂	146	D ⁰ 1.626	
		C ₂ Cl ₆	185.5	D ⁰ 2.091	
	丁 烷	CHCl:COCl ₂	87	D ⁰ 1.47	
		C ₂ Cl ₄	121	D ⁰ 1.660	
	C ₄	戊 烷	CH ₃ CH ₂ CH ₂ Cl	46.4	D ⁰ 0.918
			CH ₃ CHClCH ₃	36.5	D ²⁰ 0.859
	C ₅	己 烷	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₂ Cl	77.96	D ⁰ 0.907
			C ₂ H ₅ CHClCH ₃	67.3~67.8	D ⁰ 0.895
C ₅	庚 烷	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ Cl	68.5	D ¹⁵ 0.880	
		(CH ₃) ₃ CCl	52	D ¹⁵ 0.847	
		CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₂ Cl	107	D ⁰ 0.901	
		CH ₃ (CH ₂) ₂ CHClCH ₃	96~97	D ⁰ 0.912	
C ₅	環 戊 烷	C ₂ H ₅ CHClC ₂ H ₅	103~105	D ⁰ 0.916	
		(CH ₃) ₂ C ₂ H ₅ CHCHCl(右旋光)	97.6~99	D ¹⁷⁻⁵ 0.881	
C ₅	環 己 烷	(CH ₃) ₂ CClC ₂ H ₅	86	D ⁰ 0.889	
		CH ₂ ClC(CH ₃) ₂	分 解	D ⁰ 0.879	
C ₆	環 己 烷	(CH ₂) ₄ CHOI	114.5~115	D ²⁰ 1.01	
		CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₂ Cl	134~135	D ²⁰ 0.872	
C ₆	環 己 烷	CH ₃ (CH ₂) ₃ CHClCH ₃	122.5	D ₁ ⁴ 0.876	
		(CH ₃) ₂ CClC ₃ H ₇	100(分解)	—	
		(CH ₃) ₂ CHCHClC ₂ H ₅	115~116.5	—	
		CH ₃ CCl(C ₂ H ₅) ₂	110	—	
		(CH ₃) ₂ CHCH(CH ₂ Cl)CH ₃	122	D ¹⁴ 0.894	
		(CH ₃) ₂ CHCCl(CH ₃) ₂	118	D ⁰ 0.939	
		(CH ₂) ₅ CHCl	142	D ⁰ 0.990	
		甲基環戊烷	C ₅ H ₉ Cl(OH ₃)(1:1)	123(分解)	—
		苯	C ₆ H ₅ Cl	132	D ⁰ 1.128
			C ₆ H ₄ Cl ₂ (<i>o</i>)	178	D ⁰ 1.328
			C ₆ H ₄ Cl ₂ (<i>m</i>)	172	D ⁰ 1.307
			C ₆ H ₄ Cl ₂ (<i>p</i>)	174	D ²¹⁻⁵ 1.526
C ₇	庚 甲 烷	C ₆ Cl ₆	320~330(昇華)	D ²³⁻⁵ 2.04	
		CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₂ Cl	159.2	D ¹⁶ 0.881	
		C ₆ H ₅ OH ₂ Cl	179	D ₁ ⁴ 1.114	
		C ₆ H ₅ CHCl ₂	205.2	D ¹⁴ 1.2557	
		C ₆ H ₅ CCl ₂	213~214	D ¹⁴ 1.380	
		C ₅ H ₄ ClCH ₃ (<i>o</i>)	159	D ₁ ⁴ 1.097	
		C ₅ H ₄ ClCH ₃ (<i>m</i>)	162	D ₁ ³⁻⁰ 1.072	
		C ₅ H ₄ ClCH ₃ (<i>p</i>)	162	D ₁ ⁴ 1.085	
		C ₁₀ H ₇ Cl(<i>α</i>)	259.3	D ¹⁵ 1.203	
		C ₁₀ H ₇ Cl(<i>β</i>)	264~266	D ¹⁶ 1.266	

如上表所示，烴之氯取代物，頗多異構物。因而碳數在 1~2 程度者，姑置勿論，如超過此程度以上者，藉令氯化成功，然欲明其組成，卻甚困難。例如石油醚、如石蠟、或如生橡膠，固易生氯取代物，但全部結構複雜，殊難加以辨別也。以上單就氯之取代物而言，然別種鹵素即氟、溴、碘等，皆可作與氯相同之取代物，不寧惟是，理宜得有二種或三種之鹵素混合取代物：例如最近所用已成商品化之一種冷劑，稱為二氯二氟甲烷 (CF_2Cl_2) 者，即其一例。次節以下，當就氯取代物中之主要者述之。

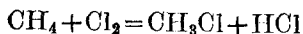
第二節 氯甲烷、氯仿、及四氯化碳

1. 氯甲烷 (CH_3Cl) 氯甲烷最簡單之製法，端在滴加二甲基硫酸於食鹽之濃厚溶液。反應則如次式：



此反應中，有發熱作用隨之而起，故操作宜自常溫起始。所發生之氯，用氫氧化鈉溶液加以洗滌，並使乾燥時即成略形純粹之氯甲烷。又對於甲醇 2 分，溶解已熔融脫水之氯化鋅 1 分，再以乾燥之 HCl (鹽酸氣) 導入其中，亦能製成。此際如欲減少氯化鋅之使用量，必因而發生加壓之必要。又自甜菜糖蜜收回蔗糖後，取其餘渣，以鹽酸中和，使其中之三甲胺成鹽酸鹽，然後使成乾燥，並於 300°C . 以行乾餾，即起分解，可得氯甲烷。此一方法行於歐洲各地，由來頗古，曾經視為氯甲烷之唯一工業的方法。至於現時，則多行合成法矣。

用甲烷氣，使氯或二氯化碳 (COCl_2) 與之起作用，亦可生成氯甲烷。如等量混合甲烷與氯，通過既經加熱至 300°C . 左右之管，或曝露於直射日光中，即可促起



之取代反應，而氯化反應亦同時進行。以高級氯取代物為副產物，氯甲

烷之濃度，則以 30% 前後為最高，再昇至此度以上則不易也。此現象乃緣於甲烷受氯化時之反應速度，與氯化甲烷更經氯化之速度，殆難辨明差異所在之故。又實際試取氯甲烷與甲烷，作種種比率之混合氣體，而氯化之，結果氯甲烷之濃度必趨近 50% 前後。若用如活性碳之觸媒，則氯化之溫度低落，然氯甲烷之收量則減，高級氯取代物必漸增也。故本方法假設實施於工業方面，則氯甲烷之濃度任其止於稀薄，於水面上加壓以溶解之，再與甲烷分離，自溶液復生氯甲烷，惟有採取此種方法之一途耳。

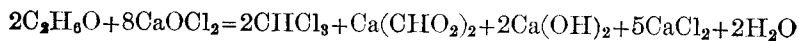
氯甲烷之主要用途，厥為製冰機之冷凍劑，此外又能用之以作溶劑。不僅此也，於染料、醫藥等之合成工業方面，亦經重用，以作甲烷基化劑者。氯甲烷僅有輕微之麻醉性，尤其不具有毒作用。故大建築物內裝設製冰機者，多樂於採用此物以作冷劑，認為確較從來所用氨、碳酐及亞硫酐等為優，最近此物之需要日增，大有供不應求之勢。用此物作冷劑時，有若干必要之性質，不可不知者，茲特列舉於次。氯甲烷之凝固點，曾經測定之值，固屬言人人殊，大致當在零下 100°C . 附近。沸點則在零下 24.09°C .，液體比重，於零下 30°C . 為 1.008，於 0°C . 為 0.954，於 30°C . 為 0.894；氣體重量，則在標準狀態時，1 立方厘米有 2.3045 仟克。在零下 30°C . 與 0°C . 及 30°C . 時，液體之比熱各為 0.360，0.373，及 0.387，至液體於各溫度所呈之壓力，則於零下 30°C . 為 0.762 氣壓，於 0°C . 為 2.49 氣壓，於 30°C . 為 6.50 氣壓，於 100°C . 為 33.90 氣壓，於 143°C . 為 65.98 氣壓，而 143°C . 即臨界溫度也。蒸發潛熱業經測定，於 0°C . 得 96.9 cal./g. 云。

2. 氯仿(三氯甲烷) (CHCl_3) 氯仿之製法，計有使甲烷氯化之方法，於三氯乙醛或三氯乙酸加氫氧化鹼使起作用之方法，於醇、乙醛或丙酮加次氯酸溶液，使起作用之方法等。至若使甲烷氯化之方法，則猶

未能發明以氯仿爲主要生成物之良法，今則不過於製造四氯化碳時，取其副產之微量氯仿，加以分餾精製而已。日人赤司氏就此有所研究，氏嘗使用表面既經氯化之鎳板，作爲觸媒，以行四氯化碳之製造，因而得以增加氯仿之副產率，顧其生成率，對於四氯化碳 83%，仍不過 6% 耳。如用三氯乙醛或三氯乙酸爲原料，誠極易得純粹之製品，但於經濟上卻非可行提倡之方法。因而現時所行氯仿之工業的製造方法，乃用次氯酸鹽處理酒精或丙酮，要不外乎使用工業用乙醇與漂白粉溶液充作原料之方法。

原來利用酒精與漂白粉之方法，自一八三一年李比希 (Liebig) 及施伯蘭 (Soubeiran) 二氏發見氯仿以來，久經採用，至今仍於工業上佔有相當地位者。關於原料之混合比率，則各工廠自行其是，至今仍無一定之標準，大致似取工業用酒精 1 分，以 10~40 分之水稀釋之，再行添加漂白粉 4~10 分。原料如放入反應器，送入少許蒸汽，再行加熱，則反應即易起始，然加熱苟略微過分時，反應必甚激急，卒至噴出內容全部，甚或炸裂所用之器，然則消極的以行反應，固可預防上述之危險，顧其收率則又減退頗著。故咸認此反應之調節技術，實爲氯仿製造之重心。因而各廠工程師各有獨自設計之祕訣，例如製作反應器時，必於原料所佔容積之外，多留八倍以上之餘地，是即所謂祕訣之一云。

往時李比希及施伯蘭二氏論述由酒精以製氯仿之生成機構時，嘗謂酒精首先氧化爲乙醛 (CH_3CHO)，次受氯化，因而變成三氯乙醛 (CCl_3CHO)，及至三氯乙醛爲氫氧化鈣所分解，始成氯仿與甲酸鈣云。茲總括此等化學變化，以方程式表明如次：



然實際上酒精之利用率甚劣，依此方程式之收率不能昇至 40~55% 以上。於是議論紛起，有謂可由酒精 4 分子或 3 分子而生成 2 分子之

氯仿者，亦有謂反應激烈必因酒精遇碳酸酐頓起分解之故者。著者就此機構有所研究，願其結果，卻與李比希及施伯蘭二氏所發表之機構適相符合，碳酸酐之生成實有其事，但此頗難解釋，無已，惟有視為甲酸之 65~74% 為漂白粉所氧化，當可思過半矣。就酒精之消費途徑而言，僅有 55% 費於氯仿之生成，30% 則為乙酸之生成所費，而所餘 15% 即變化為樹脂狀之物質者。至若激烈反應之原因，據著者所下之結論，全係漂白粉溶液因被加熱，而頓起放出氧氣之分解，有以使之然耳。

著者又嘗參酌此等關係，改良氯仿之製法如次。首先以酒精溶液注入反應器，次於此中加以熟石灰 (slacked lime 即氫氧化鈣) 混勻，藉以調節氯仿之沸點約至 62°C ，同時將氯導入。如是，苟於反應器中有次氯酸鹽生成，則酒精必同時反應而生氯仿，所生氯仿則立時餾出。若定酒精之濃度為 10%，熟石灰 (即氫氧化鈣) 之量按照每稀酒精 1 升用 300 克之比率，對於 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 1 克分子 (mol) 用氯 0.75~0.87 克分子 (即 215~250 克) 時，則酒精之利用率可達 54.4~54.9%，此即對於酒精使用量 100，而氯仿收量則與 141 克相當也。

由是所收集之粗製品，經水沖洗，復經濃硫酸洗滌後，再循先用水，次用鈉溶液，再次用水之順序，以行洗滌，然後脫水而行劃溫蒸餾，立即可得適合日本藥局方規定之製品，至其精製操作中之損失，約 10% 也。

此外不用石灰而用氧化鎂 (MgO)、氫氧化鋇 [$\text{Ba}(\text{OH})_2$]、氫氧化鈉 (NaOH)、氫氧化鉀 (KOH) 等物代之，並導入氯，雖亦見氯仿之生成，但與用石灰之情形比較，收率則較低。關於加漂白粉於酒精使起作用之普通製法，尙希參閱弗烈利克斯氏之著述 (F. W. Frerichs, J. Ind. Eng. Chem. 4, 345, 406; 1912)。至若採用丙酮為原料之方法，則丙酮價格較酒精昂貴，願其收率甚佳，利用率可達 80% 以上。此外尙有預先以氯溶解於酒精之本生氏法，以及在酒精溶液中電解生成次氯

酸使起作用之電解法等，但均未經實用。

氯仿爲無色透明呈有閃爍光澤之液體，具有一種芳香，嘗之雖感刺激，但有甜味。遇水則不溶解，然與酒精及其他有機溶劑則能混合，特具溶解各種有機質之性質。沸點 61.21°C ，熔點零下 63.3°C ，比重 $1.4827(21.5^{\circ}, 4^{\circ}\text{C})$ 。然普通混有純酒精約 1%，故市售品之比重常在 1.485 至 1.489 之間。其所以添加純酒精之理由，蓋爲預防氯仿被空氣氧化，生成如 COCl_2 之有毒物質故耳。

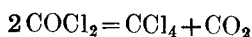
氯仿之用途，以作橡膠、古塔波膠 (gutta percha)、乙醯纖維素及其他有機物之溶劑爲主，此外如浸出花香，如化學分析，如施麻醉，莫不使用氯仿。尤以用於麻醉者最爲特殊，用量雖微，然氯仿之名則因是而益著；且其純粹製品之需求亦復較前更切，遂有種種精製方法爲人所發明。例如 (1) 將粗製氯仿冷卻至零下 100°C ，使其中之一部分結晶，以與母液分離；由此法所得之純粹製品，稱爲皮克特 (Pictet) 法之氯仿。(2) 加水楊酸與 POCl_3 於氯仿粗製品，使起作用，即生 $(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}\cdot\text{CO})_4 + 2\text{CHCl}_3$ 之結晶性化合物，此晶體之熔點爲 $261\sim 262^{\circ}\text{C}$ ，易自母液分出，易於精製。既經精製之後，再取其精製品攪水加溫，即得純粹氯仿，是謂水楊化氯仿。(3) 特行備製純粹三氯乙醛，添加稀薄氫氧化鈉於其中，略行加熱，亦能製成純粹氯仿。由是觀之，精製方法爲數既若是之多，且憑上述之工業的製法，亦復可得純粹製品，以供麻醉之用，毫無妨礙。曩昔若遇氯仿麻醉致死之事，故莫不認爲氯仿中所含不純物質之所致，今則判明由於體質之特異性，故氯仿之純雜，於其麻醉作用並無特別關係，無復過慮之必要矣。然習慣上依然使用特行精製之品。

3. 四氯化碳 (CCl_4) 將木炭熱至高溫，同時通氯，直接合成四氯化碳，亦屬可能之事。然四氯化碳於高溫度則分解： $2\text{CCl}_4 = \text{C}_2\text{Cl}_6 + \text{Cl}_2$ ，更進，則有遊離其碳，而放出其氯之傾向。至於低溫，則反應速度極緩，

故若視為實際問題，誠不得不謂為困難之方法。於是，如甲烷之蒸氣，或如二氯化碳醴，二硫化碳等簡單碳化合物，常作原料之用。

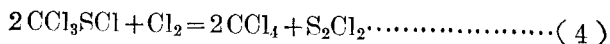
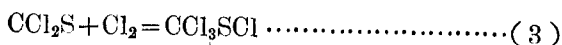
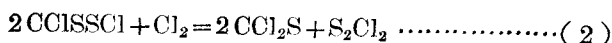
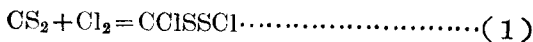
著者嘗就甲烷之氯化有所研究，茲略言之。使用氯量宜四倍於甲烷之量，以氯化亞銅用作觸媒，加熱至 450°C 。而調節之，同時且將氯與甲烷兩種氣體，使於觸媒前混合通過。如行此法時，則各原料之 $83 \sim 85\%$ ，必可變成四氯化碳。粗製品以鹼洗淨後，如行分餾，可得略形純粹之製品。如不用氯化亞銅，改用氯化鈣或氯化鎂，以作觸媒，固亦有效，惟其時之反應溫度，卻以 400°C 。為最適宜。甲烷不必求其純粹，縱令有乙烷、丙烷等夾雜在內，又縱令如碳酸氣之含有氫、一氧化碳等，亦無不可，但遇此等情形時，則分餾必須特別注意。行此製造法時，所宜特予注意之點，厥為鹽酸多量生產一事，寧以鹽酸為主要生產物，而四氯化碳則視同副產物，否則不合算矣。

二氯化碳醴苟與既經加熱之焦煤等相遇，則分離碳酸酐而化成四氯化碳，即起如次之反應。

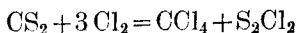


行此方法，雖依理亦可製成四氯化碳，惟現時尚未實際見用。

於二硫化碳中加五氯化銻 (SbCl_5) 約 1% ，調節反應溫度於 30°C 。左近，同時並多量通入氯氣，即有四氯化碳生成，而其收率竟達 90% 以上，且有氯化硫之副產物可得。以言其反應之順序，則克拉遜(Klason)氏嘗述其研究所得如次：



故如能行氯化至終局為止，則反應進行如次：



以上諸式之內，(2)及(3)之反應單憑氯之存在即能發生，惟(1)及(4)則更以觸媒之存在為必要之條件。

二硫化碳與氯化硫混合，再加鐵粉等物，煮數小時使沸，亦能生成四氯化碳，而氯化硫則有一部分還原為硫。至若工業的方法，則合併前述方法與此方法，使於同一反應器進行者，亦復有之。此即首先通氯於二硫化碳，俟已副生適當分量之氯化硫時，煮之使沸，進而完成第二段之反應者也。然以著者之見解，主張於二硫化碳中混和前段所副生之氯化硫，煮沸而竭力促進反應，然後施行分餾，從而收集其粗製品，於是加觸媒，通氯氣，藉以完成四氯化碳，所剩渣滓則留待下次處理；採行如斯之方法，似更適宜。至若反應器所用質料，則以鎳為主成分之鋼最宜，其次為鑄鐵或鉛。觸媒則以銻、鐵之氯化物為最優，與其作無水氯化物以行混合，不若添加既經乾燥之硫化物，俾於氯氣流通中自行生成氯化物之為愈。不問何種原料，所有機械器具概須乾燥，常保無水狀態，以行製造，否則觸媒即失活性。

如是所得之粗製品，若憑分餾之法，大體可得分離二硫化碳並中間生成物，使二硫化碳減至0.5%以下，亦屬易事。然欲更除去之，則可用漂白粉水溶液洗滌之。但此際之反應則頗激烈，若遇二硫化碳含量較多時，則非注意不可。

四氯化碳乃無色油狀之液體，頗似氯仿，而有更帶刺激性之一種芳香。沸點 76.74°C ，熔點零下 23.77°C ，比重 $1.6011(15^{\circ}\text{C} \cdot 4^{\circ}\text{C})$ ，遇水則殆不溶解，對1升之水不過纔有0.8克可溶而已。四氯化碳溶解有機質之力，則頗強大，各種樹脂類、生橡膠、古搭波膠(gutta percha)及生物鹼等，均能溶解，若遇有機溶劑，則不論與任何一種，概無限制以行混合，絕未具有燃燒性。

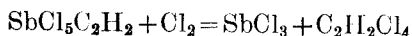
以言四氯化碳之用途，則溶劑、醫藥(除蟲藥)、殺蟲劑、滅火器所用藥液等等，為用頗廣，尤以用作滅火器之救火藥液時，便於撲滅汽油及油類等不與水相混合者所發之火，故其銷路頗旺。一說用四氯化碳作滅火藥液時，遇加熱空氣或水蒸汽，即能生成二氯化撥氣體(即光氣)，故有損害健康之危險。然據阿勒生氏(J. G. Olsen, Ind. Eng. Chem. 25, 541, 1933)之所論，則因此以致死傷之實例誠屬極少，據謂只須不於特經密閉之室內行使，並無危險云。至若四氯化碳之工業用途，厥為提製油脂類之溶劑，顯其優點則有二端，即不燃性與強大之溶解力是。四氯化碳之比熱及蒸發潛熱等，均比汽油為小，故從來嘗有藉以提倡燃料之經濟者，但因比重較高之故，有使用多量之必要，利弊相殺，終無足取。不專唯是，四氯化碳於水之存在時，即有分解放出鹽酸之傾向，因而不免有腐蝕機械之害。用作滅火藥液時，此項缺點亦復成為經久莫能解決之問題，有主張混和微量之氨者，有主張添加微量之酒精者，顯此等補救方策，無一不有未能徹底解決之憾耳。四氯化碳因具麻醉性之故，工作人員常有申訴苦痛者，此缺憾大致似與汽油相等。

第三節 四氯乙烷及三氯化乙炔

將乙烷之氫，逐次以氯取代，或於乙炔中添加以氯，再行以氯取代，即可製造種種之氯取代物，然又可以乙炔(acetylene)充作原料，附加4個氯原子於其中，以造 $C_2H_2Cl_4$ ，次由 $C_2H_2Cl_4$ 除去HCl以作 C_2HCl_3 ，於是再行添加氯，即得 C_2HCl_5 ，更行氯化，因而化成 C_2Cl_6 ，終能製成連貫之乙烷系氯取代物。今僅就此中之四氯乙烷與三氯化乙炔述之。

1. 四氯乙烷($C_2H_2Cl_4$ 或 $CHCl_2CHCl_2$) 乙炔與氯之反應極為猛烈，立時發火，生成鹽酸與碳。此種反應若以乙炔氣通入氯水，亦能發生，因而當製造四氯乙烷時，非設法避免此種爆炸的反應不可。據日人

田胡梅次郎氏之說，此種發火現象，乃因氧而起，如將氧除淨至於痕跡亦不存留之程度，則縱令按任何比率混合二氣，抑或多少加熱，亦決不至引起爆炸云。雖然，當實行工業的製造時，則空氣之混入殊難處置，因而爆炸亦所難免，故為防患未然計，非巧為裝置並慎行操作不可。據日人深川庫造氏云，可用鉛、鐵、矽所成合金之粉，填滿一鐵器，以作反應器，調節溫度達 12°C ，並將乙炔及氯氣同時送入，即能溫和以行反應。伊木貞雄氏則主張以乙炔及氯輪流導入五氯化銻 (SbCl_5) 中，為最簡易之製法：首先通乙炔於 SbCl_5 ，即生 $\text{SbCl}_5\text{C}_2\text{H}_2$ 之加成物，至 $60\sim 80^{\circ}\text{C}$ 時，可得最優成績。次向此中通氯，即起次之反應：



更行導入氯時， SbCl_3 則復活而成 SbCl_5 。如是輪流導入兩氣，即可以行四氯乙烷 ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$) 之製造。因 SbCl_5 乃每次必行復活，故此反應理宜得以反覆迭起，至於無窮次數，然若究其實際，則其活性必依次遞減，對於五氯化銻 100，以收得四氯乙烷 150~180 為度，苟欲延長五氯化銻之壽命者，不論乙炔或氯，一經飽和，即宜停止導入。

四氯乙烷即對稱的有氯之四氯乙烷，乃酷似四氯化碳之液體，沸點為 -44°C ，比重 1.592，對有機質之溶解力頗為強大，可作橡膠、纖維素、乙酸纖維素等之有效溶劑，又可作硫磷等無機物之溶劑。尤其對於硫，若加熱，則按照任何比率亦可混合，如冷卻至常溫，則不過溶解 1% 前後，其餘悉行析出，因其有此特異性，故以作為硫之提製（溶出）劑著名於世。但四氯乙烷又具另一性質，如與水分共存，必漸游離鹽酸，因而無不傷害金屬器之缺點，又於麻醉性之外，多少具有毒性，故使用之際，必須特別審慎。

以言四氯乙烷之用途，則用作溶劑，又作三氯化乙烯之製造原料，或與金屬粉共熱以造二氯化乙烯，而作硫靛 (thioindigo) 等之合成原料。

2. 三氯化乙烯 (C_2HCl_3) 四氯乙烷常有分離 HCl 而生三氯化乙烯之傾向，此種傾向頗大，故試加石灰乳於四氯乙烷，並加熱至 $90^\circ C$ 附近，接連拌攪之，即有三氯化乙烯生成，且隨生成而餾出。據伊木氏之實驗，對四氯乙烷 100，使用氫氧化鈣 60，水 50，收得量約 33，竟達理論量之 84% 云。

三氯化乙烯乃沸點 $87^\circ C$ ，熔點 $-73^\circ C$ ，比重 1.470 之液體，有愉快香氣，頗似氯仿，屬不燃性，而對有機質之溶解力強大，尤以不具游離鹽酸之性質，故無損毀金屬容器之虞。假設三氯化乙烯得以低廉成本製造者，充作不燃性溶劑，必為人所樂用無疑；現時徒以必經上述製造工程之故，氣之浪費頗多，欲得廉價製品，殊不易也。然三氯化乙烯之用途，決非充作溶劑一端，即於合成化學方面，亦經公認確為重要原料。姑舉一二實例言之：(1) 試令三氯化乙烯與 93% 濃度之硫酸於 $160 \sim 180^\circ C$ 發生作用，即起水解，因而化成一氯乙酸：

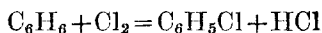


一氯乙酸乃靛藍之主要原料，既從此一方法，則可不用乙酸為原料，即能製成。(2) 試取三氯化乙烯，以碱石灰 (soda lime) 及酒精處理之，即得二氯乙烯乙醚 ($C_2HCl_2OC_2H_5$)。此物極富於變化性，水解之即成氯乙酸乙酯 ($CH_2ClCOOC_2H_5$)，如適當處理此中之 Cl 或 C_2H_5 ，亦能化成靛藍。又於上述之乙烯乙醚 (vinyl-ether)，加氯使起作用，並行蒸餾時，則成氯化二氯乙醚 ($CHCl_2COCl$)，又能由此造出種種合成品。(3) 以三氯化乙烯與氫氧化鈉共熱於加壓器中，即得乙醇酸鈉 ($CH_2OHCOONa$)。由是可知三氯化乙烯實為合成化學上重要之原料。

第四節 氯苯、氯化苳及氯萘

1. 一氯苯 (C_6H_5Cl) 添加少許鐵粉或氯化鐵於苯，再以氯導入其

中，則隨導入而起氯取代作用，如下式：



放出 HCl 氣，而生一氯苯。及至一氯苯漸有相當蓄積，則氯取代作用更向前進行，以至得見二氯苯或三氯苯之生成。故有某研究家主張所導入之氯宜以理論量之 $\frac{4}{7}$ 為度，至若未起反應之苯，儘可收回再行使用云。實則此氯之添加量，全視二氯苯之需要如何各自決定，並無可以一般的決定之性質。據日人中村松雄氏之實驗，如混和鐵粉 1% 以作觸媒時，反應溫度調節至 30°C. 以下，導入之氯止於理論量之左近者，成績最佳。然則自苯 100，可得一氯苯之餾出物(127~137°C.)約 80，一氯苯與二氯苯之混合物 9，二氯苯之餾出物 10，未反應之苯約 28，此種收率殊可觀也。試將氯量定為 70% 左右時，所得之一氯苯則降至 60，又將氯量恰合理論量時，則二氯苯必多量生成。當氯化之際，所發生之鹽酸，若通入冷水中，使行凝縮，可造濃鹽酸。茲有一注意之點，即氯之水分是也。若氯含有水分時，則使觸媒成不活性，而減煞其功效，故氯非先使乾燥再行使用不可。

既經如此氯化之物，由反應器取出，以石灰乳洗之，除去水分後，即行分餾，而收集各餾出部分。須知製造氯苯之主要事項，非在氯化工程，而在此分餾工程也。

一氯苯乃無色而有愉快香氣之液體，沸點 132°C.，熔點 -45°C.，比重 1.106(20°/4°C.)，可使氮化而成氯硝基苯，以作苦味酸、硫化染料等之原料。此等物質，向例乃自苯酚(石炭酸)發端以行製造者，至於今日，則由一氯苯取得主要原料之地位矣。

2. 二氯苯($\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$) 二氯苯計分鄰位、間位、對位三種。使苯氯化而成者，則以對位及鄰位為主。將苯之氯取代物付諸蒸餾，既行分取一氯苯後，如取其所剩(即 140°C. 以上之餾出分)冷卻之，則對位二氯苯

即成晶體，漸行析出。對位二氯苯乃具有愉快香氣之結晶，熔點 53°C ., 沸點 173.7°C ., 比重 $1.526(21.5^{\circ}\text{C}.)$ ，能溶於有機溶劑，又有昇華之性質。以作毛織物等之殺蟲劑，頗有效果，故其需要有加無已。

若從已分離對位二氯苯之母液再行餾出一氯苯，則其殘液厥為對位與鄰位之混合物，例如 175°C 。左近之餾出物，則含有對位者四分之一與鄰位者四分之三比率之混合物。普通稱此混合物為鄰位二氯苯，作樹脂類之溶劑，或混合於石油乳劑，用以加強其殺蟲力。鄰位者雖冷至零下 14°C ., 亦不結晶，沸點在 178°C ., 比重為 $1.3278(0^{\circ}\text{C}.)$ ，惟純粹之物終不易得。

間位二氯苯，若直接將苯氯化，則不可得，非由間位氯硝基苯特行製造不可，但此物在工業方面並無用途。

試取二氯苯，更行氯化，即成 1, 2, 4-三氯苯，而其微量，則製造一氯苯時，恆剩留於蒸餾餘渣中，其熔點在 17°C ., 沸點在 213°C ., 但並無如此用途。試由三氯苯更進而施氯化，則直至六氯苯 (C_6Cl_6) 為止，氯化固可進行，然此亦無用途，故毋庸實行製造。

3. 氯化苄 (benzyl chloride) ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$) 將甲苯氯化時，有二種之氯取代法可以想知之，即取代甲苯側鏈之氫與取代苯核之氫二法是。今茲所述者，乃取代側鏈氫一個之情形，即關於氯化苄 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$) 者。尚有由氯取代側鏈氫二個者，稱為二氯化苄 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$)，又取代三個者稱為三氯化苄 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$)，製法大致與氯化苄相類似。

氯化苄之製法，乃首先置甲苯於玻璃燒瓶 (flask) 中，添加微量之五氯化磷，加熱至其沸點 110°C 。左近，一面煮沸，一面導入氯氣，即可製之。氯之導入量止於計算量之 $90\sim 95\%$ 者，其收率最優，然若同時欲得二氯化苄等副產物，則非更多增加氯量不可。至因氯化而副產之鹽酸氣，則伴甲苯而生，故宜通過逆流冷卻器以分離之，然後導入鹽酸吸收

器。至於側鏈之氯取代，則以受有光線者之成績爲優。故或令承受日光之直射，或以水銀燈投射其光線於反應物質，皆屬有利。至若更就大量以行上述之反應時，則容器等項卽有困難情形發生。或用裏面襯有玻璃之鐵器，或雕刻耐酸性之石塊，以作反應器，或選用石英（熔砂石，silica fused）爲連結全裝置等之材料，殊費手續。唯其如此，故規模甚大之裝置，似尙未經實用。

高溫、光線、五氯化磷等之使用，雖爲向側鏈集注氯取代作用之條件，然從事於氯化製品之製造時，卻有多少之母核取代物（卽氯甲苯）可從中副製之，是亦不可忽略之事項。又二氯化苳等氯化反應進行過甚之物，以及未反應之甲苯，理應亦有剩留者，故爲分離此等剩留物計，如行分餾操作，卽可得製品。

氯化苳乃無色油狀之液體，而有刺激臭氣，熔點 48°C ., 沸點 179°C ., 比重 1.104 (15°C .)，頗有化學反應之能力，故得由此容易製造種種化合物，佔有合成化學工業上重要之位置。姑舉一二實例言之，試以氯化苳與氫氧化鈉共煮使沸，卽成苳醇，又如添加纖維素與氫氧化鈉二物於氯化苳，使共起作用，則苳醇與苳基纖維素可同時兼得。不寧唯是，氯化苳遇乙酸鉀，卽得乙酸甲苯，遇苯胺卽得苯甲醯苯胺 (benzaniline) 及二苯甲醯苯胺 (dibenzaniline)，遇氰化鉀卽得氰化甲苯，遇硫氰化鉀卽得硫氰化甲苯。又氯化苳若遇弱氧化劑（例如硝酸鉛），卽化爲苯甲醯，若遇稀硝酸，則成苯甲酸。如令氯化苳硝化，卽得鄰位及對位之硝基氯化苳。諸如此類之例，不遑枚舉。

至若二氯化苳及三氯化苳，則乘氯化苳方氯化時，另行增加氯之使用量，卽可生成，各爲中間生成物，常爲合成化學工業所用，茲以限於篇幅，不及詳述。至於氯甲苯 (chlorotoluene)，係因有氯入核而生，常有二種，卽對位與鄰位是。此物用途甚少，故亦無關重要，毋庸詳述。

4. 氯萘 試於低溫，通氯入萘，即得氯化物，具有如 $C_{10}H_8Cl_2$ 或 $C_{10}H_6Cl_4$ 之化學式；但此並非取代物，而為氯之加成物，偶一增高溫度，即隨之再行放出所加之氯。苟欲造成萘之氯取代物時，則有二法：或先令萘熔融，即於熔融狀態，以氯通入；或先溶解於溶劑，再行通氯。據日人淺岡仰氏之報告，用萘 100，以四氯化碳 400 溶解之，添加氯化鐵 1，調節溫度使達 $50 \sim 60^\circ C.$ ，同時通氯，則氯化進行極形順利。及至因加氯而增之量既達 34 時，方停止氯化，再加 5% 之生石灰，以行分餾，即有 α -氯萘餾出物 ($255 \sim 270^\circ C.$) 約 96，另有沸點低者 9，並沸點高者 21，餘滓 2 可得。如更加多氯之導入量，則生二氯取代物，以 1,4 及 1,5 之二氯萘為主，若令其更進而生三氯之取代物，四氯之取代物，按照理論，氯化固可如此進行，但以取代愈進，則熔點愈高之故，使用溶劑之操作乃漸感困難。至若不用四氯化碳，但加熱至 $100^\circ C.$ 附近，使萘熔融，隨即將氯導入，此法淺岡氏亦嘗有所實驗，以與使用溶劑之情形相較，則收率頗劣，渣 (tar) 狀之餘渣更多。又如前所述，藉氯取代反應，第一所生成者厥為 α -氯萘，其次進而生成二氯之取代物，惟 β -氯萘則不可得。

α -氯萘成無色油狀，折射率高，臭氣則與萘相似，沸點 $259^\circ C.$ ，比重 1.1938 ($20^\circ/4^\circ C.$)。其用途雖有作為硝基化合物以充染料之合成原料，然其最堪注目之用途，則在充作電絕緣油。 α -氯萘雖冷卻至零下 $20^\circ C.$ 亦不凍結，而其流動性亦不甚變化，引火點在 $113^\circ C.$ ，燃燒點在 $250 \sim 255^\circ C.$ ，概乏燃燒性。且擊穿電壓 (puncture voltage) 亦復頗高，故具備堪作電絕緣油之資格，但因其遇熱即分離鹽酸，故仍未敢貿然推獎，以供一般絕緣油之用云。

使萘成熔融狀態，用氯化鐵或氯化錒以行氯化，使進行至三氯取代物或四氯取代物為止，則依氯化之程度，可得介乎軟質與硬質間之蠟狀

可塑性製品。甫經氯化之原狀物則呈黑色，有如石棉之外觀，然若以生石灰少許加入此中，蒸餾精製之，即變為美黃色，而成類似黃蠟之物。其熔點，軟質者在 100°C . 左近，硬質者在 115°C . 附近。顧其大致熔解於 $80 \sim 120^{\circ}\text{C}$. 之間者，恆成蠟狀。次言其硬度，則能增減氯量，任意調節之。至若結合氯之比率，恆在 $50 \sim 60\%$ 之間。氯化苟進至此種程度以上時，熔點乃向上昇，但由蠟狀變成結晶質，因而失去蠟質可塑性之特徵。大致欲得上述之製品時，可由萘 100，得粗製品 240，估計因蒸餾精製所得之損失為 30% ，則收得率約有 170 之譜。比重得 1.66 左右，屬難溶性，電絕緣性頗大，以與他種絕緣材料捏和，亦屬易事，故為極優良之絕緣材料。

第五節 其他之氯取代物

以石油醚 (petroleum ether) 作原料，從常法加氯化鐵等類之觸媒，且煮沸且通氣時，則其成分中之烴被氯取代而得氯取代物。用石灰乳洗滌後，即行分餾，以除去未反應部分及渣狀餘渣，大致即能收得精製之功效，顧其成分雜多，故不一定。縱令由一成分而成，亦因氯之取代位置各異，生成種種之異構物。若係鏈狀烴則難進入甲基中，以進入次甲基中者較為普通，但入何種次甲基，卻不一定。通常氯取代物比原烴之沸點較高，更形黏稠，漸次增大對腐蝕性氣體之抵抗力。是以往往經人利用，以作處置腐蝕性氣體時之減摩油。

當石蠟氯化時，亦大略相同，據日人田中芳雄等之研究，試取熔點 $52 \sim 54.4^{\circ}\text{C}$. 之正石蠟，置蒸汽鍋上加熱，同時以氯通入，即起氯取代反應，易得約含 50% 氯之石蠟。所得之氯化石蠟，比重增大，熔點降低，黏度則增大頗著。然若再行混合酸性白土少許於此物內，並行加熱，即可簡單脫氯，因而生成黏度高而熔點低之烴化合物。

試以生橡膠溶解於四氯化碳，並通氯入內，即生白色凸脹之固體。此乃一種烴之氯取代物，據日人小島，鳥谷部二氏之研究，則氯含量為65.8%，化學式與 $C_{10}H_{13}Cl_7$ 相當。此物若加以適當軟化劑及溶劑，可化成油漆料，有耐火性、耐食鹽、耐酸性等性質。近時德國以「塗乃細特」等商品名目出售之物，亦係油漆料，由既經氯化之生橡膠原料製成者，一說此物仍不得謂為萬能的油漆云。

不限於烴，大凡有機物，若遇氯之作用，即可造成氯取代物，尤以不飽和化合物，若加氯，即可化成飽和化合物之與氯取代物相當者。例如佔有木料纖維質一半之木質素 (lignine) 一物，遇氯水即易於生成氯取代物。又如煤之黏結性成分，亦復同樣而生氯加成物。試加氯於魚油等高度不飽和物質，即成頗黏稠之物。此際魚油則以預先用四氯化碳稀釋者較為便利。既經氯化之魚油，因其性頗黏稠，且一經加熱，即易放出鹽酸之故，似乎可供利用，但至今尚未覓得其用途也。

第二章 醇類

第一節 甲醇(methanol)

甲醇又稱爲甲烷醇，一名木精，向所採製者專屬木材乾餾之副產物，及至最近，又經發明由一氧化碳與氫合成之新法，故木材乾餾製品，殆已絕跡於市場，而甲醇之名稱遂爲一般所通用。

關乎乾餾木材採製甲醇之方法，則本大全「木材乾餾工業」篇中紀述甚詳，茲僅述其概要而已。就乾餾用之木材而言，普通雖用闊葉樹，但由該木材餾出之甲醇，每木材 1,000 仟克所餾得者，未嘗超過 5~8 仟克之範圍，初經餾出冷凝之液，原爲紅褐色焦性臭頗強之稀薄液體，故甲醇之濃度大致止於 1% 耳。此液除內含多量之木渣 (wood tar) 而外，並含種種雜多物質，即乙酸(5~8%)、丙酮(0.1%)及其他之酮類、乙酸甲酯及其他酯類、丙烯醇、醛類等是。故甲醇之採製，非多藉分餾法分離此等雜質不可。至若餾出之液，則首先須放置數日之久，俾其所含木渣浮起，然後傾入銅製之蒸餾器，而採集初餾所得之液，於是加以約 2% 之石灰，再行蒸餾，通過分餾塔，採集 60~70°C. 之餾出物，至是始得粗製之甲醇。粗製品乃大致有 93% (比重 0.816) 上下之濃度者，當餾出之初，本來無色，繼而放置空氣中，漸帶褐色，臭則極惡。又如以水稀釋，即生混濁。

精製之法，係先加水稀釋至 40% 濃度 (比重 0.935) 左右爲止，放置數日之久，使充分浮起木渣而分離之，再加石灰以行蒸餾，取其餾出液，另加微量濃硫酸，再行蒸餾，收集 64~66°C. 之餾出部分。所得製品雖尚含有微量之丙酮，然於普通工業的用途已屬無礙。苟欲更行提高甲

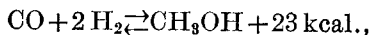
醇之純度，則僅藉分餾法尚嫌不足，非另行採取別項方法不可。其法，例如加濃硫酸及乙二酸(草酸)鉀，俾甲醇化爲乙二酸酯而成結晶，以分離不純物質，然後加氫氧化鉀以行水解，即取其酯而蒸餾之，此爲一法。又如混合氯化鈣，以造如 $\text{CaCl}_2 \cdot 4 \text{CH}_3\text{OH}$ 之複鹽，利用此複鹽在 100°C ，亦復安定之特性，以便先令丙酮等類完全餾出，然後加水以行分解，再施蒸餾，此又爲一法。現今若是之方法當已無施行之必要，蓋頗純粹之製品既能由合成法而得，自毋庸另行特別精製也。至若乾餾木材所得之甲醇，只須藉蒸餾以行精製，即可使用。茲有一問題方在議論紛歧中者，厥爲乾餾木材所得甲醇之運命。一說則認爲將來必失其爲副產物之價值，然著者卻以爲未必如此。蓋現在之燒炭工業，若更經改良，其副產物能不悉爲所利用而視同廢物？斷其必無如此暴殄天物之情形。縱令倡言決不利用，亦屬欺人之談。雖然，甲醇之用途，現時方在進展不已，故副產甲醇之復活，對於合成甲醇工業，決無威脅之慮。此與合成氨對副產氨之關係適相類似，二者必能並行不悖也。

依照順序，其次固當論述合成甲醇，茲先就由氯甲烷合成之法，略述於次。甲烷氣乃天然煤氣自各處噴出者，以作原料，誠屬豐富而至廉之物。故若氯化之使成氯甲烷，更與氫氧化鈉等類鹼劑共入加壓鍋中，約於 100°C 處理之，即能水解而生成甲醇。此一方法於一九二〇年前後，曾經盛行研究，及至其後，應用水煤氣之合成法，進爲工業的製法時，始漸衰微，遂成不值研究之舊法。今從技術方面觀之，僅餘高壓連續式反應器之設計問題，尙待研求，至其他之點，則大致業經判明。故於特殊情形之下，卻有成立之可能性。茲所云特殊情形，乃意指甲烷氣之廉價、氯之餘剩、鹽酸之需要便利等事而言。

由一氧化碳與氫合成甲醇一事，自一九一三年以來，始漸有所發明。試用此二氣於高溫高壓之下，藉觸媒以處理之，可得甲烷等烴類、甲醇

及高級醇類、醛類、酮類及有機酸類等之混合物；此際觸媒之選定果得其當，則能收得甲醇為主產物。德國巴的修公司因其研究告成之故，一九二三年，特於洛伊納 (Leuna) 建設工廠，以與合成氨並立開始製造，以至今日。法、意、美各國亦各本其獨自之研究，創立工廠。

成爲本工業之中心者，厥爲觸媒與原料氣體之調製。一氧化碳與氫之反應，原頗複雜，如還原完全，則生甲烷；還原及半時，即生甲醇，或更高級之醇，又或及於醚等之化合物；然於特殊之觸媒下，甲醇之生成即成主反應，如次式：



此反應如方程式所示，乃發熱反應，故反應溫度以低爲佳，又得預料加壓之效果。此反應爲可逆性，至於某溫度，則可保一定之平衡，但其平衡常數，則由各方面理論的所計算之數值，千差萬別，皆未嘗確定一致之結果。就觸媒而言，所發表之報告亦復不少，綜合論之，則最受推許者厥爲氧化鋅 (ZnO) 與氧化鉻 (Cr_2O_3) 之混合物。至若不純物質，則一般莫不忌之，但又據稱，例如氧化錳 (MnO)，卻因其微量混在之故，可加強接觸作用頗著云。然鐵、鎳等則不容混在，蓋鐵族金屬之氫化性甚強，能將一氧化碳還原爲甲烷，且其自身可能造成羰基 (carbonyl) 化合物故也。尙有一事，不限於此種觸媒，而爲一切觸媒所共通者，即觸媒之製造方法，影響及於接觸能力及其持久力者頗大，故其製造方法，必有待於各工廠獨自之研究。今舉數例言之，或由水溶液作成氫氧化物或鹼性碳酸鹽，使沈積於載體 (carrier) 上而乾燥之，並行加熱；或塗布草酸鹽、醋酸鹽、蟻酸鹽、乃至硝酸鹽，微加焙烤；或又令鉻酸鋅之鹼性鹽沈澱，旋即還原之，此等方法皆現時所行者。一說以氧化鋅與氧化鉻混合熔化之，亦無不可云。如是所造觸媒之作用溫度，雖在 $280 \sim 400^\circ\text{C}$. 之間，但因兼顧活性度與效力持久期間之關係，實際之操作溫度，業經有所決

定，因而該操作溫度乃與觸媒製造法發生密切之關係。氧化銅與氧化鋅之混合物亦得用作觸媒，作用溫度則定為 $230 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 。即可，但持久性卻較劣云。試用該氧化銅與在先所用氧化鉻二者相混之混合物，則所生成之甲醇內，有多量之甲醚相伴，是誠饒有興趣，由此事實觀之，亦可想見觸媒為本工業之生命焉。

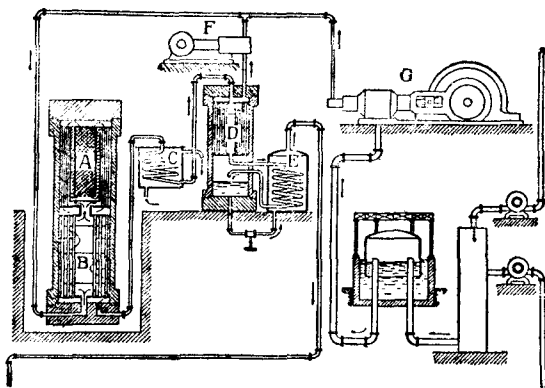
與反應有關之氣體成分，在可能範圍內，以 CO 1 容與氫 2 容之混合氣體最為佳妙。至於甲烷及氮雖無絕對不容混入之理，但愈少愈宜。普通配合氣體之純度，則非達到 $96 \sim 97\%$ 左右不可云。就碳酸氣（即二氧化碳）言，若有超過適足以還原之為一氧化碳之氫混入時，固能令其與一氧化碳同樣參與反應，但從多量用氫之點觀之，碳酸氣尚非人所樂用之成分。至於工業上，則以水煤氣為主體，而有所調製，論其調製之法，固有多種之方案，然最簡單之方法，則精製水煤氣，以除去碳酸氣，或添加由電解法等另行造成之氫，或將過剩之一氧化碳，以蟻酸銅之氨溶液洗滌除去之均可。依據另一方法，則首先將水電解以造氫，同時發生之氧則送入特別之水煤氣發生器，用之以代空氣，而使發生極濃厚之 CO 氣，再行混合二氣（即氫與 CO），俾成混合氣體。亦有將玉蜀黍粉施以特別發酵，以造丁醇與丙酮，取其際所發生之氣體即碳酸氣與氫之混合氣體，以作原料，調節之使成適當之配合成分，以行甲醇之製造云（J. C. Woodruff, Ind. Eng. Chem., 19, 1147, 1927）。

氣體中之硫化物，則以除淨為佳。此點如用含硫成分較少之木炭或瀝青焦煤等為碳原料，固為方法之一，但工業上則用含硫成分較少之焦煤，依照燈用煤氣之脫硫法，以行脫硫工程。硫化物不惟阻礙觸媒之效率，更足以惡化製品之氣味。

如是，混合氣體之精製與調製一經告竣，則收入氣體貯藏器，用高壓唧筒壓縮之，使成 $150 \sim 250$ 氣壓（大致成 200 氣壓即可），再通至填

滿活性碳之圓筒，於是由壓縮器帶來之油滴、羰基鐵及水分，悉行除去。次即送入徑小而體高之反應塔。此反應塔乃其複壁者，外壁則用耐壓質料製成。當氣體入塔之初，先入外套之底部，由壁間上升而達頂部，以致內筒所填滿之觸媒部分往下降落。至其反應，原屬發熱性，故最初預熱氣體，藉以促起反應後，即毋庸再行加熱，憑其自身之發熱，儘可進行不已。反應開始後，則就通過複壁間之原料氣體，施以溫度之調節，即能保持適當之反應溫度。既經完結反應之氣體，則自塔底抽送入冷卻器，氣體一經冷卻，則甲醇乃行液化，藉分離機即可取出。至所剩之廢氣體，則再行送入反應塔，用以補充原料氣體。惟氣體既行一度循環，則其純度容或有所降低，故宜隨時排出其一部分，使其純度增高。

第 1 圖乃氨之反應塔，因其構造大致與用於甲醇者相似，故特揭載於此。圖中 A 為填有觸媒之反應室，A 之外方及 B 為餘熱交換器，C、D、E 為冷卻器，甲醇則被凝縮收集於 D 之下部。F 用以逆流廢氣體，G 則用以補充氣體，此兩者皆為壓縮唧筒。反應塔若為增大餘熱交換之效果計，則以使用長大者為佳。



第 1 圖 甲醇之反應塔

次言反應塔之材料。其在高溫與混合氣體接觸之表面，不能使用內含鐵、鎳等質料。此則如觸媒項中所述，因有甲烷之合成作用發生，又能生成羰基鐵、羰基鎳等揮發性之液體化合物故也。是以此種器具，至少與氣體接觸之表面，必用主成分為銅、鋁、鉻等金屬之合金造成。

所得之甲醇，純度頗高，但仍含有異丁醇等更高級之醇類，而又多少含有硫之有機化合物，因而其氣味不佳。故宜一度以水稀釋，分離所浮起之高級醇，用漂白粉或高錳酸鉀之溶液以行洗滌，次即將水分離，以普通之酒精分餾器行劃溫蒸餾，而集其 $65.6 \sim 66.6^{\circ}\text{C}$ 。餾出之成分，即易製成 $98 \sim 99\%$ 純度之製品，可得無色透明不帶可嫌臭氣之甲醇。

甲醇之比重為 0.7965 ($15^{\circ}/15^{\circ}\text{C}$.)，沸點 64.8°C ，熔點 $-97 \sim -95^{\circ}\text{C}$ 。遇水則不問比率皆可互相混合，但依分餾得以分別，不能與水成恒沸點混和物 (azeotropic mixture)。古來相傳甲醇毒性頗強，如飲用之，即危害視神經，若飲之過量，甚至毒發身死。然據某學者之研究報告，則稱乾餾木材所得製品誠屬惡劣，惟純粹之甲醇內卻無毒性，即如精製之合成甲醇，亦復不含毒性云。著者以為多量飲用之際固當別論，至於量少，或僅嗅其臭氣，則可視為無害。

甲醇之用途中，最關重要者，厥為染料、醫藥等之合成，使用原形之甲醇者固亦有之，但以利用二甲基硫酸、氯或碘甲烷等之形者較多。又充作蟻醛溶酸之製造原料，所消費之量亦多。用作溶劑者亦達相當之量，多用以代酒精(乙醇)。酒精之價格固遠較甲醇低廉，但以徵稅關係，反令酒精之價格高昂，故甲醇代酒精之風盛行。例如香料、假漆等物之稀釋劑，所用者即甲醇，故今後甲醇代酒精之用途容或日見推廣，亦未可知。又甲醇可與石油烴、苯、甲苯等溶劑，合造恒沸點混和物，具有得使沸點頗高之溶劑，於甲醇沸點以下開始蒸餾之性質。利用此性質，或充作內燃機所用燃料，或行大豆油之提製精製等法，亦有人發明之矣。

用以代替汽油充作燃料，則嫌其燃燒熱少，惟遇非常時期，卻為可加考慮之材料。

第二節 醇類之合成

取一氧化碳與氫，混合壓縮之，通至既經加熱之觸媒上，由是而生成甲醇，此於前節述之頗詳。今若做行大略與此相同之工程，但須酌量變更觸媒之種類，則由是可得更高級之醇類、酸類、醛類、酮類、醚類等之混合製品；又如更行變更觸媒，即有甲烷系並乙烯系比較的高級之烴可得，凡此皆既經闡明之事實也。關乎此高級醇類生成之研究，着手反較甲醇合成工業為早，有嘗為甲醇工業母體之氣象，願其後於工業方面卻未顯現特別進步之成績。惟在一九二六年時，菲雪爾及特洛修 (Tropch) 二氏，嘗於高壓及常壓各階級之壓力下，研究高級醇類之生成，自是始認明其重要性，關於觸媒種類，壓力關係等各方面之知識見解，乃有進步。菲雪爾氏稱由此所得高級醇類之混合物，為合成醇 (synthol)，又稱烴類為合成烴 (synthin)。並經解釋合成醇乃先由一氧化碳及氫一旦生成甲醇，更行縮合，始克生成者；至合成烴，則為合成醇受還原作用後所生成之物。

試舉菲雪爾與特洛修二氏所行研究之一例，乃用精製之水煤氣，於 100~150 氣壓之下，通至既經加熱至 400~450°C. 之觸媒上者，觸媒則用鐵與碳酸鉀之混合物。反應生成物恆由油狀物與水二層而成，茲載其成分之一例如次 (F. Fischer, Die Umwandlung der Kohle in Oele, 331—332, 1924):

有機酸類 10% (甲酸、乙酸、丙酸、異丁酸，其他 $C_5 \sim C_8$ 之脂肪酸)。

水溶性醇、醛、酮類 29% (甲醇、乙醇、丙醇、丙酮、甲·乙酮)。

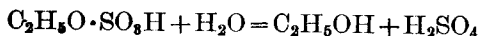
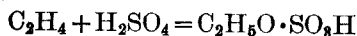
遇水難溶性之油狀液體 11%

受水蒸汽蒸餾之油狀物 48% (丙醛、異丁醛、二乙酮、甲·丙酮、其他 $C_5 \sim C_9$ 之醇類、酯、烴)。

不揮發性油狀物 2%

菲雪爾氏之研究而外，尚有法國之帕塔(J. Patart)氏等，亦曾發表研究報告頗多，顧此等研究，多以製造內燃機所用燃料為目的，蓋欲用之以代汽油。唯其如此，故經濟上尚在難於工業化之情形中。然合成醇可作有機藥品之原料，決非可以輕視之物。設若得行合成醇之分析，因而造成乙醇、丙醇、丁醇等醇，並分別製出酸、醛、酮類時，勢必得充脂肪族化合物之資源，適與煤渣(coal tar)得為苯族化合物母體之情形相同。尤以多產特定之物一事若告成功，則造成有機藥品之工業化，為期更早，亦未可知。惜現時觸媒之化學，尙未進步至此程度耳。

關於酒精(乙醇)之合成，卻有二三方法，既經工業方面做行者。其一即以乙烯作原料之方法，首先令熱濃硫酸吸收乙烯，然後加水稀釋，並行加水分解，以造酒精，取而蒸餾之。其間之化學反應，則如次式：



據佛利徹氏之研究(P. Fritzsche, Chemische Ind. **20**, 266, 1897; **35**, 637, 1912), 100 仟克之熱濃硫酸，可吸收 14 仟克之乙烯，得以製造 18 仟克之酒精云。此數量若與前記之反應相比，殊嫌過少，因而決計從事於觸媒之研究，厥後始知鈳、鎢、鉬、鈾及汞等之硫酸鹽，能管接觸作用，並經報告銅、銀等之硫酸鹽，亦有接觸作用云。

其中乙烯之原料首先經人採用者，厥為煤氣。因煤氣普通含有 2~4% 之乙烯，故於煤氣精製工程之最終階段，若將濃硫酸注入，即能達到吸收乙烯之目的；顧此方法之一大難點，不在乙烯之供給及吸收，卻在所用硫酸之收回。如按前述之收量計算，則對 1 仟克之酒精，必處置

約 5.5 仟克之濃硫酸，且每次必行濃縮，故非設法節省其費用，則於工業上殊鮮成立之望。補救之法，業經多人提出，有主張將已稀釋之硫酸，移作收回氨時所用之硫酸者，此一法也。又有主張直接用濃硫酸，使氨與乙烯同時發生作用，最後移至分餾塔，吹入氨及水蒸汽，而遂行一乙基硫酸之水解者，此又一法也。研究雖已進步至此，然猶未聞實際有大規模用煤氣作原料，以行酒精之製造者，蓋為酒精價格分外低廉之故；易言之，不外乎現時尚有可廢棄之澱粉或糖分之存在耳。最近固有利用自煤氣造氨之時從以析出乙烯之方法，又有自水煤氣用鎳為觸媒，以行製造大量乙烯之研究，故今後因時與地之轉移，不能斷其必無計劃酒精之合成者。

合成酒精之製造方法，有用乙炔為原料者。法以乙炔通入汞鹽水溶液，首先造成乙醛（參閱第五章合成醋酸一項），次以此乙醛與氫，同時通至鎳觸媒上，以行還原者，據稱由乙炔而乙醛之轉換率約得 80%，由乙醛而酒精之轉換率亦達 95%。茲略就此還原操作述之。首先混合多量之氫於醛蒸氣（氫則使用 8 倍容量以上），送至鎳觸媒上，調節溫度，使達 160~170°C。至若觸媒之製法，只須加以普通之注意已足，毋庸使用特殊方法。姑舉一例以明之：以硝酸鎳之溶液（1 升中大約含有 Ni 50 克之溶液），使輕石盡量吸收之，乾燥後，灼熱之使變為氧化鎳；次以 300~360°C 間之溫度，於氫氣流中還原之即可。對此觸媒 1 升，始則一日 4~5 仟克，數小時後則一日 1 仟克，按此比率，以行酒精之合成可也。自反應塔溢出之氣體，如令冷卻，則酒精即行冷凝，得成製品，但有乙醛約 0.05~0.1% 及醚 0.3~0.6% 陸續混入，成為不純物，尤以醚為特殊，每值反應溫度上昇時，即增加混入之量。以此程度之製品，用於工業方面，自無不足之理，但作飲料，則不適宜。

更就製造費言之，假定純度 80% 之碳化鈣 (CaC_2) 每 1 仟克得以成

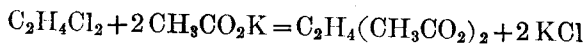
本 5 分造成 (按指 1930 年前後之情形), 而由 1 仟克之碳化鈣, 理論上應得酒精 575 克, 假定收率為 75%, 則只有 430 克之酒精可得, 故 1 仟克酒精所需之費用, 單就原料費而論, 大約即需一角二分, 再加入製造費等項, 無論如何, 當超過二角之數。然由糖蜜所造酒精之成本, 則每 1 仟克合銀一角, 至多亦不過一角五分, 苟非酒精之需要倍加, 殊難成爲有利之事業。當第一次世界大戰時, 瑞士 方面酒精之價格曾經暴漲, 因而 日本 之酒精工業亦嘗受此刺激而趨隆盛。然不出兩年, 製造竟告停頓。故此事業必先考慮剩餘電力之利用途徑, 否則殊難成立。

第三節 乙二醇

次乙基二醇 (ethylene glycol) 亦可簡稱爲乙二醇 (glycol) 或甘醇, 因受有甘油 (丙三醇) 逐年增加需要之刺激, 始造出此物, 蓋欲用以暫代甘油者也。乙二醇之化學式爲 $\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 以與甘油相較, 僅減少一 CHOH , 而碳對羥基之比率相等, 故其性質亦頗相似。

乙二醇之製法, 皆以乙烯充作原料, 至其工程, 則有種種方案。茲就二三屬於工業方面者述之於次。試加溴於乙烯, 使起作用, 即易生成二溴化次乙基 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$), 再入弱鹼性溶液熱之, 以行鹼反應, 即可生成乙二醇, 而其收率且甚佳。但因溴價昂貴, 爲其缺點, 故收率雖佳, 仍覺得不償失。此際賦與弱鹼性之方法, 德國拜耳公司 則用乙酸钠或磷酸鈉之濃溶液, 並隨反應之進行逐漸添加微量之鈉。

如加氯以代溴, 即得二氯化乙烯, 但用此物以作原料, 縱令立即用鹼以行皂化, 亦難望其收率良好。於是與乙酸鉀或乙酸钠之乾燥物共行加熱, 以造乙二醇-(1, 2)-二乙酸酯, 即

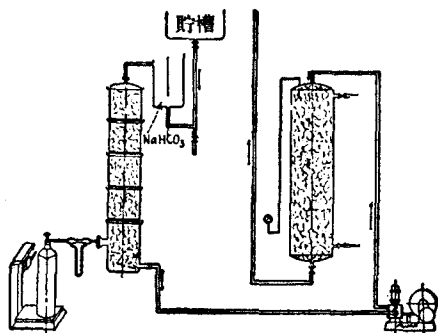


取其酯, 以熟石灰及生石灰之混合物皂化之。另一方法, 則對於酯 10,

混合約與 2 相當之甲醇，導入乾燥之鹽酸氣 1~2%，使行可逆酯反應。俟反應終結，即行蒸餾，則以乙酸之甲酯為副產物，而能製出乙二醇，其收率亦達 90% 之多（邁爾氏方法）。

試以乙烯通入次氯酸之水溶液，即成氯乙醇 (ethylene chlorohydrine) ($\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{OH}$)，以與過剩之碳酸鈉共行加熱時，氯因是而被水解，即可生成乙二醇。

氯乙醇之製造工程，乃以氯吹入反應塔內盛滿之水中，以造稀薄氯水，即次氯酸水溶液，再行導入乙烯氣，同時並陸續不斷滴下酸性碳酸鈉溶液，藉以中和該處所剩留之鹽酸（裝置如第 2 圖）。反應溫度選定為 5~15°C. 左近。俟氯乙醇之濃度達到 5~6% 時，則終止操作，再於該液添加過剩之碳酸鈉，入加壓鍋中加熱，於 105~110°C. 處理二小時後，水解之，即成乙二醇。自氯乙醇所得乙二醇之收率，可達理論量之 90%。當行水解時，氯乙醇之濃度宜定在 20% 以



第 2 圖 氯乙醇之製造裝置 (Brooks 式)

下，如過於濃厚，則收率必見減少 (B. T. Brooks, Chem. Met. Eng. 22, 629, 1920)。次行濃縮，分離漸行結晶現出之食鹽，約達 70% 程度時，始行真空蒸餾，即可析取無水之乙二醇。乙二醇乃一九二三至一九二四兩年間開始製造，至於今日，業已公認為工業藥品矣。

乙烯之資源為油氣、石油分解氣及天然煤氣等。油氣 (oil gas) 內普通雖只含有 12~15% 之乙烯，然若將製造溫度加減於 530~660°C. 時，可增至 18% 之多。又原料氣若通過冷卻器時，可由冷凝而除去高級乙

烯系之不飽和烴(含有 23~30%), 然丙烯卻借乙烯而來, 受乙烯同樣之作用, 而成丙二醇(propylen glycol)。此物因沸點(188°C.) 鄰近乙二醇之關係, 若僅藉分餾, 頗難分離, 故終與製品混合。石油之分解氣約含乙烯 10%, 此亦為乙烯之好來源。又以酒精蒸氣導至既經加熱達 400~500°C. 之陶土或酸性白土上, 即成濃厚之乙烯, 但未見諸實用。尚有煤氣(coal gas) 亦可作乙烯之來源。此外則有乙炔之加氫, 天然煤氣之加熱處理, 水煤氣之還原等, 但現時皆未經應用於乙二醇之製造。

乙二醇為無色無臭而有甜味之黏稠液體, 對於人體無毒性。但雖云無色, 若透視其深液層, 則適如水及甘油, 呈現藍色。又市售品往往因含雜質而有惡臭, 嘗之或生熱感, 或帶酸味。乙二醇多半用作甘油之代用品, 故其用途頗廣。今將其性質與甘油之性質比較, 表示如次:

乙二醇及甘油之性質

	乙 二 醇	甘 油
比 重 15°/4°C.	1.1167	(20°/4°C.) 1.2604
熔 點	-11.5~-17.4°C.	17~20°C.
沸 點	197.2°C.	290°C.
比 熱 (常溫附近平均)	0.585	0.576
折 射 率 $n_D^{19.3^\circ C.}$	1.1134	1.4729
*黏 度(η) (25°)	0.1733	10.69

* 水之 η 於 20°C. 為 0.010

如上表所示, 乙二醇與甘油相異最著之點, 厥為熔點特低一事, 且實際當凍結之際, 即成過冷卻, 非達 -20°C. 附近不凍。故用作不凍性液體, 以代汽車、飛機等, 所需冷卻用水時殊多。此外乙二醇且如甘油具有吸濕性, 當其吸收空氣中之濕氣時, 如達到每乙二醇 1 克分子(mol.) 吸取水 2 克分子之程度, 即變稀薄。若與水、甘油、乙醇、甲醇、戊醇、丙酮、冰醋酸、吡啶、呋喃甲醛等溶劑相遇, 則自由混合; 若遇苯、甲苯、二甲苯、氯苯、氯仿、四氯化碳、二硫化碳、醚、汽油等, 則不溶合。對於醚之

溶解度，在醚 100 中僅溶乙二醇 1·1 而已。對於細菌、酵母，則遏止其繁殖力，此點與酒精之性質相似，恆優於甘油。關於乙二醇之性質，尙有 C. A. Taylor and W. H. Rinckenbach, Ind. Eng. Chem. **18**, 676, 1926, 可供參考。

最後再就乙二醇製造工程中所生之中間物及乙二醇之主要衍生物，略述其特性如次：

1. 二溴化乙烷 ($C_2H_4Br_2$) 此為無色而折光率高之液體，遇水不溶，熔點 $10^\circ C.$ ，沸點 $131.6^\circ C.$ ，比重 2.1816 ($20^\circ/4^\circ C.$)。

2. 氯乙醇 (CH_2ClCH_2OH) 此為遇水易溶解之液體，沸點 $132^\circ C.$ ，比重 1.1988 ($20^\circ/4^\circ C.$)。其 42.5% 水溶液為最低之恒沸點混合物，至 $96^\circ C.$ 即行沸騰。此物可作醋酸纖維素之溶劑，又充毒氣二氯二乙基硫之原料，嘗有大量生產。其水溶液若長久放置，即起水解而有鹽酸游離。

3. 乙二醇醚 由乙二醇或氯乙醇，藉甲醇或乙醇化反應，即可分別生成甲醚或乙醚，又視方法如何，亦可生成一元及二元兩種之醚並酯醚。此等醚類，若作硝酸纖維素之溶劑，頗有效力，故已成為商品，稱為纖維溶劑 (cellosolve)，用於塗漆者為量頗多。此所謂纖維溶劑，亦復種類不一，大抵沸點在 $134 \sim 170^\circ C.$ ，引火點在 $40 \sim 60^\circ C.$ 云 (E. W. Reid, and H. E. Hofmann, Ind. Eng. Chem. **20**, 497, 1928)。

4. 乙二醇二硝酸酯 ($NO_2OCH_2CH_2ONO_2$) 以硝酸甘油所用同一處理方法，即可製之，因其凝固點低，故多量用作不凍炸藥 (unfreezable dynamite)。關於此物之性質，尙可參閱 W. H. Rinckenbach, Ind. Eng. Chem., **18**, 1195, 1926)。

5. 乙二醇之苯二甲酸酯 甲基或乙基乙二醇醚之苯二甲酸酯，用作可塑性物質之柔軟劑，殊為適宜，其需要正在推廣不已 (Chem. Ztg. 567, 1927) 云。

第三章 酚類(Phenol)

第一節 石炭酸(即苯酚)

石炭酸從來乃自煤渣之分餾物收回，以行製造者，原不過副產物而已。現今需要大增，僅藉副產所得，殊覺供不應求，故以苯為原料，依合成方法從事製造者，接踵而興。關於收自煤渣之製法，茲不詳述，大致係收集與石炭酸沸點相近之餾出物，以碳酸鈉洗之，分離其洗液後，加硫酸濃縮而蒸餾之，即可。由此方法所得之石炭酸，以與普通合成品相比，純度稍低，臭氣亦較重云。

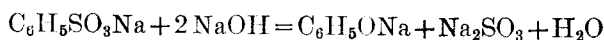
由苯合成之方法內，現經利用最廣者，厥為先造苯磺酸，再以氫氧化鈉熔融其鈉鹽之方法。然最近經由氯苯以行製造之方法，已有興起之勢。

1. 由苯磺酸製苯酚法 苯之磺酸化，為第一步工程。將苯注入濃硫酸中時，最初則立起反應，並起磺酸化作用，繼而因有水分隨反應進行而生之故，硫酸為所稀釋，反應進行乃形遲鈍。因此必有硫酸與苯之最經濟的混合比率存在。顧此不便情形，縱令採用發烟硫酸，亦不能免。因硫酐(SO_3)如與苯起作用，即盡變為磺酸二苯酯(C_6H_5) $_2\text{SO}_2$ 故也。依照經驗的所定之處方，若對於苯 100 分，使用濃度 99~100% 之硫酸 220 分，反應溫度 110~120°C.，時間 6~8 小時，反應大略即告完竣。若用濃度 95~96% 之硫酸，則硫酸之量必用 260 分，溫度必在 110°C.，時間非歷 16 小時不可。

反應生成物，則加水以行稀釋，用石灰乳以行中和。是時過剩之硫酸即成石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)而沈澱，故宜濾過之。若加碳酸鈉於濾液，

則苯磺酸鈣化爲鈉鹽，鈣則成爲碳酸鈣。所得之碳酸鈣，先行濾別，再混入於供中和硫酸所用之石灰乳內用之，以期所包含而來之磺酸因而收回。至於鈉鹽，若於冷溫添加食鹽於其溶液，則成結晶，即可析出矣。苯磺酸鈉具有 1 分子之結晶水 ($C_6H_5SO_3Na \cdot H_2O$)，於 $30^\circ C$. 遇 1.75 倍之水即行溶解，若遇食鹽水則溶解度大減。

以碳酸鈉熔融苯磺酸鈉之反應，係從次之方程式：



用一備有攪拌器而形似加壓鍋之鐵罐，取鈉鹽之結晶(有結晶水者)100 分，並氫氧化鈉 50~55 分(比理論量約多用 25~30%)，混合裝入罐中，以直火加熱至 $320 \sim 340^\circ C$.。如反應終結，則熔融物卒至呈現淡褐色，使從罐中流出，俟其冷卻後，以微量之水溶解之。此時石炭酸鈉易溶解，亞硫酸鈉則大部分成爲不溶解性而沈於液底，進入溶液中之亞硫酸鈉，卻止於全體之 10% 左右。將亞硫酸鈉先行濾去，再用微量之水或亞硫酸水沖洗，以盡量收回所附着之石炭酸鈉。至溶液部分，則成普通石炭酸而含有與 16% 前後相當之鈉鹽，且因過剩之氫氧化鈉剩留之故，液乃具有強鹼性。於此液內，或吹入二氧化硫氣，或添加硫酸時，石炭酸即行游離，一部分則浮至液面。再添苯而攪拌之，則石炭酸可全部爲苯所溶取，由是將苯收回，即得粗製之石炭酸。

粗製石炭酸則因蒸餾方法以行精製，至蒸餾溫度 $125^\circ C$. 爲止，所餾出者以水爲主，進而達到 $125 \sim 180^\circ C$.，乃有稍稀薄之石炭酸餾出，更進至 $185^\circ C$.，始有所欲得之石炭酸餾出。如取此主要餾出部分，更行真空蒸餾，則所得即爲普通市售品之純石炭酸(凝固點約 $41^\circ C$.)。茲有一言宜注意者，即石炭酸之凝固點約在 $43^\circ C$.，縱令其品質不純，若遇常溫，亦有固結之虞，故凝縮器之水温等項，皆宜加以相當考慮，又於貯情等處，亦須附裝蒸汽盤管，預作隨時便於施行熔解之準備。自磺酸

鈉熔融物提製石炭酸之收率，可達 90~92%，如從苯起始計算之，則為 75~80% 耳。顧此數字，乃就操作順利妥當之情形而論者，此於工廠操作方面，誠屬近乎最高之數量也。

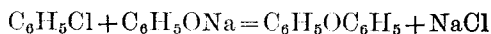
此項工業，就作用本身言，尚無特別困難，惟製造費之節省，反而常成重要之問題。力圖增加各項工程之收量，固無論矣，同時關於各項工程所需藥品之節省，亦復多有應行考究之處。尤其藥品，倘能由甲而乙，由乙而丙，巧為輾轉利用，則因是所收節約之效果必甚顯著。例如施行碳酸鈉熔融工程所得之亞硫酸鈉，得加硫酸，使由是發生二氧化硫氣，至所生之硫酸鈉，則用石灰乳與之混和，加入磺酸鈣液內，以圖碳酸之節省等等，即其一端。顧若是之輾轉利用方式，則又由於工廠性質而各有利害之不同，全視各自之技能以為斷也。又為溶解中間生成品所用水量之多寡，亦於收率之增加，燃料之節省，大有關係，此中所含技術的要素亦復不少。

2. 由氯苯製苯酚法 氯苯一物乃通氣於苯，即能簡單製造者，故若採用此物充作原料，以製石炭酸，當較從來之製法更能合乎經濟，亦未可料。依此推想以行研究者，頗不乏人。顧此方法，實亦不無難點，蓋氯苯之沸點較低，若溫度達其沸點左近，則苯與氯之結合變強，因而氯不能與羥基取代，是以非藉高溫度以進行作用不可。至在高溫度時，則氯苯與水，皆呈高壓力，勢非創製能耐高壓之器具，不足以補救此項方法之缺憾。次所紀述之方法，乃以海爾氏及布利同氏 (W. J. Hale and E. C. Britton, Ind. Eng. Chem., 20, 114, 1928) 之研究為根據者，於高壓下進行反應一事，固不足奇，但其高壓器殊屬完備，二氏所成就者，端在乎此。對於氯苯 1 克分子，加氫氧化鈉 2.25 克分子，使成約 8% 濃度之溶液，灌入耐壓管中，加熱至 295~370°C.，然後約經一小時，即有 90~92% 確實轉換為石炭酸，並有副反應所生成之氧化二苯

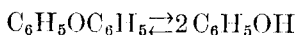
($C_6H_5OC_6H_5$) 6~10%。至於溶類等，則止於極微量而已。次式乃其正反應：



其副反應則如次式，



此氧化二苯則如



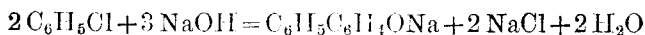
同樣可於氫氧化鈉之存在時，變化為石炭酸。故若將前一次所生成之氧化二苯，添加於新原料內，以行操作，即可變為石炭酸，決不至有所蓄積。

對於反應，銅則具有觸媒作用，故以銅管所行之實驗若與鋼管之實驗相較，成績常更優良；又如另加氧化銅 (Cu_2O)，則能將反應溫度降低 50° 內外。至若反應管，其直接與反應液接觸之部分，質料以用銅為宜，前已言之；用鐵則表面為所侵犯，致生 Fe_3O_4 ，同時生氫，凡此皆用鐵為質料以造反應管之缺點；鎳合金亦有隨溫度上昇而起多少生氫之作用。管內之壓力頗見高漲，反應溫度達 $316^\circ C$ 。時為 100 氣壓，進至 $370^\circ C$ 。時，大約可昇為 200 氣壓，是亦不可不察也。

可用以替代氫氧化鈉者，計有碳酸鈉 (Na_2CO_3)、磷酸氫二鈉 (Na_2HPO_4)、硼酸鈉 ($Na_2B_4O_7$) 等物，因其鹼性皆弱，故有從而提高反應溫度使行長時間反應之必要；然又有其長處，蓋所生成之石炭酸並非鈉鹽，因而毋庸從後再行添酸，立即可得粗製品故也。

此種方法，其行於工業上者，有對氯苯 100 分，用氫氧化鈉 80 分，混合為 18% 之溶液，另加前一次所收回之氧化二苯 6~8 分，以強壓唧筒灌入反應器。至其所用反應器，乃一抽動自如之鋼管，長 1,609 米，外徑 53.5 毫米，內徑 25.9 毫米，將管全身埋於已熔之亞硝酸鈉液中，預

先加熱至 370~330°C。液之通過管內時間，需 30~35 分鐘之久，壓力則達到 300~330 氣壓之高。由此觀之，則實驗之最良條件與工業的操作，二者之間所有差異，不過器具設計上之便利而已。既用如此高濃度之氫氧化鈉，又使用如此之高溫度，因此關係，收率乃稍低落，且仍有副反應生成氧化聯苯(oxybiphenyl)者相伴而起。



其量大約佔 5%，反應溫度愈高則愈增加。但氧化聯苯卻各有用途，對位氧化聯苯用於合成樹脂原料，又鄰位氧化聯苯則作消毒劑，均有功效。

石炭酸乃苯酚之俗稱，純粹者為無色之柱狀結晶，熔點 42.5~43°C，沸點 181.3°C。(700 mm.)，120.2°C。(100 mm.)，比重 1.0545(15° 4°C)，具有獨特之所謂石炭酸臭頗重，放置空氣中不吸水，曝於日光亦不變色。但常見之商品，因含有多少雜質，故常吸水而自行溶解，並現紅色。此際若有銨或銅鹽等類不純物混在時，則帶色更加迅速，然既經添加還原性物質例如亞硫酸鹽，氯化亞錫等物者，帶色即變遲鈍。石炭酸一經添水，熔點即降落頗著，如達到與 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 之結構相當之量，則顯示 17.2°C. 之熔點。但更增多水量時，遂不成為全部一樣之溶液，却分離為上下二相。上相乃石炭酸溶於水之相，下相為水溶於石炭酸之相。於 15°C. 左近時，上相則水 100 內含石炭酸 8，下相則石炭酸 100 含水 37.5，且隨溫度上升而增兩相之溶解度，如溫至 63.5°C. 以上，則不論比率如何，水與石炭酸亦行混合矣。石炭酸能使皮膚變白化硬，並足以腐蝕皮膚，如內服則 8 克即可致死。極稀薄之液，微有甘味。對於蛋白質有使凝固之性質；對於微生物有殺菌之力，但其力並不甚大。

石炭酸之用途，如水楊酸、硫化染料、酚酞、苦味酸、電木(bakelite)等，在染料、醫藥、火藥、可塑性物質諸方面，範圍頗廣，用量亦大。尤以染料方面之用途為最廣。至若作消毒劑之用途，雖覺觸目皆是，然實際

每年此項消費反居少數。

第二節 對苯二酚(hydroquinone)

(附)間苯二酚(resorcin)及鄰苯二酚(pyrocatechin)

對苯二酚又可稱爲對(位)二羥基苯(paradioxy benzol),具有如左之結構式。關於此物之製造,曾經依次試行各種原料之製造方案,即就採用石炭酸作原料之方法而言,則或用過氧化鈉以氧化石炭酸,或於硫酸鐵存在之下,用過氧化氫以氧化石炭酸,又或藉過硫酸鉀之氧化作用,諸如此類,不遑枚舉。若使過硫酸鉀發生作用時,首先生成「對苯二酚硫酸鉀」,使之爲弱酸性,則加溫即起水解,可使對苯二酚游離而出。又如先令石炭酸氯化,使氯取對位之位置,次行碳酸鈉熔融,亦爲一法。又取「對二氯苯」以發烟硫酸處理之,使變爲「對二氯苯基磺酸」,再加碳酸鈉熔融之,即成「對苯二酚磺酸」,次以稀硫酸行水解,即得對苯二酚。此一方法收率頗佳,以作製造氯苯時所得副產物「對二氯苯」之利用法,尤稱佳妙。



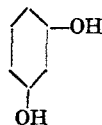
以上諸方法,今似猶不過止於計劃之地步,至於工業上既經實用至何程度,則屬不明。然從來之方法,係用苯胺爲原料,首先氧化之,使變爲苯胺黑,次變爲醌,再令醌還原,以成對苯二酚。如預先以苯胺 25 分,濃硫酸 200 分,水 600 分,作成混合溶液,使變冰冷,置之;另以重鉻酸鈉 25 分,溶解於 100 分之水中,作成溶液,添加於上述之混合溶液內。再調節反應溫度,務求反應始終在 10°C. 以下進行,放置一晝夜,即可完成苯胺黑之生成。次又添加重鉻酸 50 分溶解於水 100 分之溶液,放置數小時,苯胺黑乃大體因被氧化而成醌。於是儘量吹入二氧化硫氣以行還原,醌即化爲對苯二酚,故可用醚以行提取,收率在 65% 至 80% 之間。此種方法內所用氧化劑,不必限於重鉻酸鹽一物,即改用二氧化

錳，濃硝酸等類氧化劑，亦可。又其還原劑，亦有種種還原性物質，可資採用。

使對苯二酚由水結晶，即成無色柱狀之晶體，微有甘味，具有於熔點 $169 \sim 170^\circ\text{C}$. 昇華之性質。對於水 100 之溶解度 15°C . 時為 5.8，易溶於溫水，又頗能溶解於酒精或醚中，惟遇苯則難溶。水溶液有還原性，倘成鹼性時，則一觸空氣，即變濃褐色。

用途以作攝影之顯像藥為主。惟單獨使用對苯二酚之用法，已有不甚趨時之感，但由此物造成各種衍生物，再將此等衍生物適當調合之，以供使用，則為現代顯像藥之趨勢。現今以迅速顯像藥著名之「米多耳」(metol)，即為該類衍生物之一例。試以對苯二酚與甲胺溶液同置加壓鍋中，加熱至 200°C .，使起反應，即成甲基對氨基酚，使其化為硫酸鹽，即得「米多耳」。

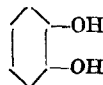
間苯二酚 二羥基苯之羥基 OH 互取間位之位置者，是為間苯二酚。將芳香族化合物行碳酸鈉熔融時，常得間苯二酚。又不必限於間位化合物，即如鄰位或對位之化合物，亦復乘碳酸鈉熔融之際，發生轉位作用，而成間苯二酚。故鄰位或對位氯酚、間位或對位苯二磺酸、氯苯磺酸、酚磺酸等，皆可充作間苯二酚之原料也。



工業上用作製造原料之最普通者，厥為間苯二磺酸，通常恆用混有對位之粗製品。對此物 100，混合氫氧化鈉 250，用鐵鍋熱至 270°C . 左右，歷 8~9 小時，繼續熔融之，反應即可終結。此際必須加水少許，並有調節溫度之必要，務令內容物熔融於 270°C . 而後可。熔融物則鑄入鐵製之型，再令溶解於水，使成鹽酸酸性，濾過之，除去副生之渣類成分，然後用醚以行溶提。將醚驅出收回，即得粗製品，再由昇華法，或由苯令其結晶析出，以作精製品。

間苯二酚之熔點為 118°C 。水 100 在 12.5°C 時，可溶間苯二酚 147.3；至若苯 100，則於 24°C 僅能溶解間苯二酚 0.23。用途係供合成染料之用，尤以偶氮染料，恆視此物為重要之成分。

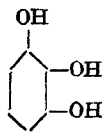
鄰苯二酚 此乃鄰二羥基苯，蓋與對苯二酚、間苯二酚等，互為異構物者也。其羥基之一個已成甲醚 (OCH_3) 者為癒瘡木酚 (guaiacol)，取山毛櫸樹之材質乾餾之，再蒸餾所得之木渣，而收集 $200 \sim 220^{\circ}\text{C}$ 時餾出之部分，則含有多量癒瘡木酚於其中。試以此癒瘡木酚於氯化鋁之存在下，加熱至 210°C ，即易取得鄰苯二酚，收率亦達 70% 之多云。此外尚有多種合成方法經人提出報告者，祇因鄰苯二酚之用途頗狹之故，尚無一種見諸實用耳。



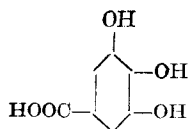
鄰苯二酚之熔點為 104°C ，對於水之溶解度若於 20°C ，則水 100 可溶鄰苯二酚 45 之多。此物之用途，以作攝影顯像藥為主，但無如對苯二酚 (hydroquinone) 之重要性。

第三節 沒食子酸及焦性沒食子酸

焦性沒食子酸學名 1, 2, 3-苯三酚，乃於苯核有三個羥基相鄰結合而成之物，故其結構如左。此物廣為植物性色素或鞣質 (tannin，丹寧) 之成分，因而其製造亦用鞣質為原料，由鞣質以造沒食子酸，而除去其羧酸，是即現時所常採用之製法。不過製造焦性沒食子酸之合成方法，亦有多種。例如採用 2, 6-二氯酚-[4]-磺酸 ($\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SO}_3\text{H}$)，以氫氧化鉀於 $150 \sim 160^{\circ}\text{C}$ 熔融之，使成 1, 2, 3-苯三酚-[5]-磺酸鉀，於酸性加壓之下，行加熱分解，藉以製造焦性沒食子酸之法是，但似猶未見十分實用。故茲紀述由鞣質製造沒食子酸之工程，與由沒食子酸製造焦性沒食子酸之工程於次。



1. 沒食子酸之製造 沒食子酸為 1, 2, 3-苯三酚之羧酸，常為鞣



質之成分。即鞣質可謂乃沒食子酸之無水配醣物，故若藉發酵等類之方法，將其結合之醣分解除去之，則沒食子酸自能游離而出。鞣質原料之中，普通所用者為五倍子，請述其製法之概略如次。

取五倍子 100 仟克搗碎，盛入混凝土所製之槽，加水 10 升浸潤之，混和酵母（普通製麪包所用者）1 仟克，則未幾即起發酵，同時發熱，溫度隨之而上升，宜調節之，使以 38°C . 左右為最高。溫度之調節，可以撒水或翻動等方法行之。估量發酵當已完成之際，以醚及酒精之混合溶劑（乙醚 80，酒精 20），施行沒食子酸之提取工程。及至既經提取數次之後，則由殘渣收回溶劑，由提出液蒸餾收回醚及酒精，即得沒食子酸水溶液，冷卻之，可得沒食子酸之結晶。如是所得之製品，雖屬粗製之物，但作焦性沒食子酸之製造原料，儘可使用。

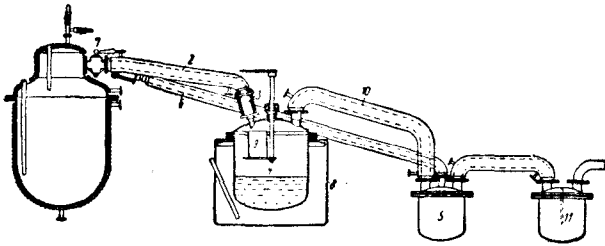
若欲製造沒食子酸之精製品，則將粗製品作成 10°Bé . 程度之水溶液，一面加溫至 $70\sim 80^{\circ}\text{C}$., 一面加蛋白質，使鞣質樹脂之類凝結浮起。此時蛋白質對於液體 100 升，約需乾燥雞蛋白 10 克，但亦可用大豆蛋白代之。掬取浮起之凝固物質，另以絨布等物濾過，加活性炭於濾液以行脫色。次將精製液放冷，則即結晶析出，收集之，放入 50°C . 以下之乾燥器內，使之乾燥即可。製品內只須偶有極微之鐵質混入，其色即帶暗黑，故所用器具最忌鐵質。又如混入微量草酸以行結晶，則可得純白之製品云。沒食子酸之用途，除前述可作焦性沒食子酸之原料外，又可作次沒食子酸鉍即 dermatol 之製造原料。

2. 焦性沒食子酸之製造 由沒食子酸製造焦性沒食子酸，如將沒食子酸與輕石混合，加熱乾餾，固亦可行，惟加少許之水，再於加壓下以行加熱，其法現已應用於工業方面。此時以沒食子酸連同等量之水，裝入加壓器中，提高溫度至 $180\sim 200^{\circ}\text{C}$., 則壓力即升高至 12 氣壓上下。

如壓力因分解發生之碳酸氣之故，上昇不已，則在超過 12 氣壓時，即須逐漸微啓安全活門，以行放出，勿令碳酸氣蓄積。此時應注意勿使水分蒸發過甚，必須加壓器中始終有適足以溶解所生焦性沒食子酸之水存在乃可。放出之蒸氣，則經由冷卻器，凝縮其水，隨時觀測碳酸氣之放出情況，見其發生停止，即可推斷反應必告終結，乃停止操作。然後取其內容，移入蒸發器，另起操作。蒸發器乃複壁之鍋，將蒸氣通至壁間，陸續令其濃縮，視其濃縮既臻充分程度，便使流入銅製模型以凝固之，俾成板狀之塊。取而搗碎，再用陶製之球磨(ball mill) 研成細粉，即得粗製之焦性沒食子酸。計由粗製沒食子酸 100 仟克所得之粗製焦性沒食子酸，約有 70 仟克，而粗製品中之水分含量不過 4~5%，色則恆呈暗褐。

攝影及化學上所用之焦性沒食子酸，皆由如此之粗製品精製而成。精製方法，係先行蒸餾，以除去水分及渣狀物質，其次即行昇華。但因精製品有膨凸而輕者，與質稍重而成針狀者之別，故昇華之方法亦略有差異。

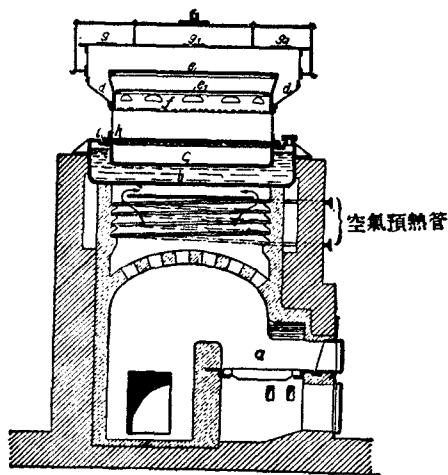
蒸餾係在真空行之，其設備採用如第 3 圖。蒸餾器(1)為銅製，周圍通繞過熱蒸氣，務使足以加熱至 200°C. 左右為止。與蒸餾器相連之凝縮管(2)則係銀製，通有蒸氣，常保 130°C. 前後之溫度。受器(4)乃一銅製鍍錫之器，浸於熱水內，常保 80°C. 左右之溫度。受器(5)乃為



第 3 圖 粗製焦性沒食子酸之真空蒸餾器

承受初餾終餾而設，又與此並列之容器(11)，爲一捕集器(save all)，與真空唧筒相連。首先以粗製品約 50 仟克裝入蒸餾器，俟令全器成真空後加熱，則焦性沒食子酸之蒸餾即於 $170 \sim 180^{\circ}\text{C}$. 起始。初餾則送入第二受器(5)，選定純粹品之餾出時機，移入第一受器(4)。蒸餾大約需五小時，及至將近終局，餾出品即漸帶色而呈暗褐，可由窺察玻璃(3)隨時向器內觀察，一俟帶色變爲濃厚時，立即承以小受器(9)而分離之，一面將餾出物送至第二受器。如操作順適，則餾出品呈淡黃色，研成細粉，可達類似白色之程度。水分不免有多少混入，故宜盛入濃硫酸乾燥器，放置一星期，以便脫水，於是已得半精製品。至若停留於第二受器(5)內之初餾及終餾，則混用於次回之原料中。

欲造質輕而膨鬆之市售品時，則以上法所得半精製品充作原料，用如第 4 圖之昇華器，以行昇華操作。此器要在令其於空氣流通之下昇華，將油浴(b)加熱至 220°C .，以昇華鍋(c)浸於此油浴中，將半精製品裝入鍋內，向焦性沒食子酸熔融面，徐徐吹入既經加熱之空氣，將所蒸發之蒸氣立即送往昇華室。

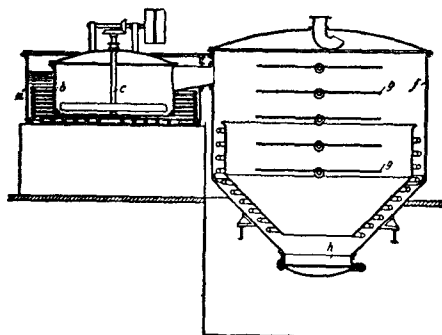


第 4 圖 輕質焦性沒食子酸之製造器

品裝入鍋內，向焦性沒食子酸熔融面，徐徐吹入既經加熱之空氣，將所蒸發之蒸氣立即送往昇華室。於是蒸氣乃經由(f)窗口出至昇華室(d)，即於此處冷卻，結成微細結晶，積於(e, e₁)之受板上。空氣將結晶放出後，則循(g, g₁, g₂)之通路而入外室，旋即由是直向室外排出。及至昇華完竣時，則熄爐使冷，從(ih)部分抽放昇華室門，

收集所得製品，並行裝入次回之材料。

至若製造重質結晶性市售品時所用之器，則如第 5 圖所示，不須送入空氣，即於真空中以行昇華。所與前一方法相異之要點，端在乎此。昇華器 (b) 則與油鍋相接，以過熱水蒸氣加熱至 190°C . 左右，既經氯化之蒸氣則導入結晶室 (f)，至於結晶室內，則水平放置平板數枚，焦性沒食子酸之結晶即附着生成於其上。及至昇華終局，乃破真空，從側面插入棍棒，挫落 (g) 板上之製品，由進入孔 (manhole) 取出，裝瓶。



第 5 圖 重質焦性沒食子酸製造器

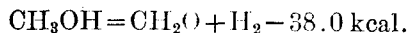
焦性沒食子酸成薄片狀係針狀結晶，熔點 $132.5 \sim 133^{\circ}\text{C}$.，沸點 309°C . (760 mm.)， 171.5°C . (12 mm.)，易昇華，能溶於水，每 100 分之水約能溶其 60 分，若遇醚或酒精則更易溶。以醚 100 分，可溶解焦性沒食子酸 85 分，又以酒精 100 分，則能溶解 100 分。焦性沒食子酸之水溶液帶苦味，並有毒性。若其水溶液為鹼性時，則吸收空氣中之氧頗烈，自行變化為黑褐色之樹脂狀物質。用途以作攝影之顯像藥為主，並經用作氧氣之定量分析藥品，間亦供作藥用。

第四章 醛及酮類

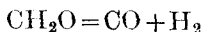
第一節 甲醛液 (formalin)

甲醛 (蟻醛) (HCHO) 在常溫為氣態，不便於使用，故通常必經處理，作成約 40% 濃度之水溶液，稱之為甲醛液或蟻醛溶液 (俗稱福爾馬林)。因此，甲醛液之製造，不得不以甲醛之製造為主。

甲醛之製法雖有多種方案，然現時常為工業方面所應用者，厥為自昔所行之甲醇氧化法。於甲醇蒸氣中混入適量之空氣，令其接觸銀或銅等金屬之表面，以行接觸加熱時，則金屬面即呈觸媒之作用，促起反應如次。



此時游離之氫，大半因遇空氣之故，燃燒成水。不寧唯是，其已生成之甲醛，亦隨之而起如次之副分解作用。

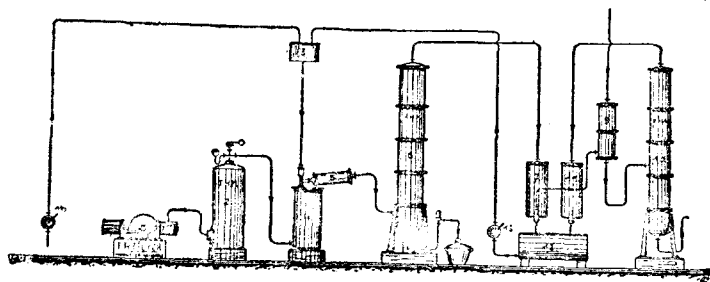


且其生成物亦有起燃燒之傾向，遂致反應氣體中，於 CH_2O 之外，尚有水、碳酸氣、一氧化碳、氫等發生。故工業的操作，要在一面抑制此等副反應，一面助長主反應。此種主反應並非必以空氣之混在為要件，如純以甲醇蒸氣，或加用如氮之不活性氣體以稀釋之，亦可引起。因其係吸熱反應，故必須注意反應爐溫度之調節；又因用金屬作觸媒效果不大，故工業方面皆以空氣混合行之。

從來曾經試驗之觸媒中，最有效力者為銀，故常以銀絲編網，或作圓筒，或行疊合，以供使用。此外銅之觸媒效力亦稱強大，但與銀比，則效果似較為低。以鉑或銻沈澱附着於銀面之觸媒，則效果特著，可得定

量的收率 (Holzverkohlung Ind. A. G. 德國專利 402849, 1912)。又如 $\text{CdO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Mn}_2\text{O}_3$ 等混合氧化物, 相傳效力亦殊強大 (I. G. 德國專利 441433, 1923)。據日人門脇、山田二氏之實驗, 以既經除去鐵分之輕石, 含以硝酸銀, 加熱, 所成之觸媒亦起有力之作用, 其所得甲醛之收率可達 77%。但於若是之觸媒內, 混合微量之鐵、鈷等質時, 則觸媒作用即遭阻礙, 卻有促進副反應之弊害。鉻、鉬、鎢、錳等金屬亦然, 作用雖緩, 然有負觸媒的性質; 又如銅、鋅、鋁等若混雜於銀時, 多少亦起負的作用, 但鈳、鈷、鈾, 卻有些許促進銀觸媒之功用。

工業上製造甲醛所用之裝置, 以邁爾式最佔優勢, 此式乃邁爾氏根據阿爾洛夫 (Orloff, 1908 年) 氏之研究而設計者, 第 6 圖即其略形。首先以空氣壓縮機 (1) 壓縮空氣, 暫留於貯槽 (2), 旋即送入混合槽 (4)。一方面則使甲醇自甲醇貯槽 (3) 順流而下, 直入混合槽中。茲所云之混合槽, 其構造頗似分餾器, 適宜加熱, 調節其溫度, 以期甲醇與空氣之混合比率始終一定。所成甲醇與空氣之混合氣體則通入反應爐 (5), 與其內部所裝置之金屬網接觸, 以行甲醛之生成反應, 次入分餾塔 (6), 所有反應生成物中之水分與甲醛均行凝縮, 而入受器 (8)。甲醇蒸氣則與剩餘氣體同入冷卻機 (7), 於是凝縮, 而為受槽 (12) 所收, 同時受唧筒之壓迫, 仍行退歸甲醇貯槽 (3)。至若冷卻機 (7) 內未及凝縮之甲醇, 則



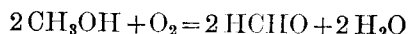
第 6 圖 甲醛製造器 (邁爾式)

以洗滌器(9),使泡出於冷卻水中,以便溶解除去,而該處所捕集之甲醇稀釋溶液,則藉蒸餾機(10)以蒸發其中之甲醇,再用凝縮器(11)以行凝縮,即可盡行收回。反應爐(5)之內裝有長 600 mm. 內徑 50 mm. 之銅管六支,並於各室裝入長 110 mm. 之銀網(?)筒以作觸媒,凡氣體則向各室平均分流。此外並於各管入口之外壁,纏繞電阻線,當反應之初,對管壁加熱至約 500°C., 以促反應開始。反應室之溫度宜隨時調節,務令常在 550~600°C. 之間。

依日人門脇、山田二氏之主張,若用 B. W. G. 33 號之銀線(純度 99.7%)編成 20 格/平方英寸之網,以作觸媒時,則以徑在 10 mm. 以下而長在 3 cm. 以下者為佳云。此雖與前述之數字異,然於氣體之通過速度當有關係。二氏之實驗,乃按照每分鐘 $1.2 \sim 1.7 l. / \frac{\pi}{4} (1.5)^2 \text{cm.}^2$ 之比率,使空氣通過者,而前述一例之情形如何,則不得而知。銀網係預先以氫氧化鈉煮沸,次以稀硝酸及水洗滌,乾燥之後,始塞入反應管;初經使用之新網活性頗鈍,久經使用,則活性與時俱增。反應似由觸媒之尖端部而起,惟該部分須被高熱至 850°C. 以上,銀網則漸形脆弱。日人賀田立二氏嘗做邁爾式製成中等大小之工業用器,用銅網作觸媒,以行種種實驗。顧其結果,反應塔則因發熱之故,溫度時有上昇之勢,所熱且不平均,故須注意溫度之調節。不寧唯是,觸媒之接觸面又隨操作時間之經過而被污染,循至製品亦因而着色,故非講求補救之方法,不足以供實用云。

用作原料之甲醇,務必擇其純粹者。就此項要點而論,合成甲醇卻便於使用。至若木材乾餾品,勢必含有丙酮及其他沸點高於甲醇之不純物質,此等物質只須僅達 1%, 即難使用。至於甲醇中之水分,則無甚害處,濃度在 95% 程度之甲醇儘可供作原料用之。空氣中所含塵埃及其他可污染觸媒表面等類之不純物質,概須除淨,又如唧筒之潤滑油有散

入者，亦不可不避。至於空氣中自然混存之水蒸氣、碳酸氣等，則皆無害。次就甲醇與空氣之混合比率言之，若從魯布蘭及普拉西克（Le Blanc and Plaschke）二氏之主張，對甲醇 1 克，宜混合氧 0.46 克；門脇與山田二氏亦曾報告，謂用氧在 0.38~0.47 克之間者，可得良好結果云。換言之，對於甲醇 1 克，在混合空氣 1.3~1.55 升為度。



即只須與由上列反應式計算之量相比，得其 76~94% 足矣。

若依理論計算，自甲醇 100 仟克，應有甲醛 93.75 仟克可得，如折算為普通之甲醛溶液（容量 40%，重量 36.5%），即得 257 仟克之譜。然就實際問題而論，甲醇之一部（10~15%）則起副反應，終歸分解損失，另一部分（15~18%）則仍保甲醇原狀，與水共行凝縮，終至混合於甲醛之中，故縱令收回未反應部分再行返作原料，但甲醛之收量仍以達到 60~65% 即 160~170 仟克左右者為常例。至若竟達 80% 之情形，則頗稀少。不過以銀網試行之實驗，卻當別論，只須促令通過反應爐一次，即得大約 70% 之轉化率，若更混用微量之氧化氮，則亦可令其達到 80% 左近云（門脇、山田二氏之研究）。顧現今工業方面實施之情形，所得轉化率卻與前述之 60~65% 相去不遠。然此等數字，將來因觸媒之研究進步與夫器具之方式改良，儘有更行向上之可能性。

近時欲另從甲醇以外之原料製造甲醛而從事研究者，頗不乏人，故此項研究報告為數已多。尤其有用甲烷或乙烯等類出產豐富之烴，以與空氣混合，導入既經加熱之觸媒上，使半起燃燒者；又有用水煤氣作原料，而由其一氧化碳與氫接觸，以行合成者。此等方法因原料低廉，曾經視為有望，但以現今之情形而論，依照任何方法，收率皆少，且所得溶液頗形稀薄，是以工業的實施，惟有期諸異日。舍此而外，尚有甲酸、二氯甲烷、乙醛等物，亦嘗試作研究材料，然未能得預期之結果。

甲醛乃頗具刺激性之氣體，且一觸皮膚，即可使之硬化，故毒性頗強。其沸點為 -21°C 。遇水易溶，水 100 克於常溫約可溶解其 50 克。惟其水溶液於長久貯藏期內，常有一部分發生聚合反應，並生白濁，然其既經添加甲醇者，則此弊較少。又如蒸餾其水溶液，只能餾出一部分甲醛，大部分則行聚合，成為固形，混入於殘渣中。因而蒸發、濃縮等操作，頗難施行；然此際苟於事先充分添加甲醇（例如 16~18%），則蒸餾仍屬可行。因此之故，甲醛液中每有故意使製造時所混入之甲醇留存者，此為通例，其量在 7~13% 之間。至於夏季使用之製品，則混存之甲醇較少，用於冬季之製品，混存較多。此無他，蓋溫度愈低，即愈易發生聚合反應故耳。市售甲醛液中之甲醛含有量，乃 100 c.c. 中含 39~40 g. 者，如改作重量百分率時，即與 35~36% 相當。

甲醛液因殺菌力強，且帶有防臭的效用，故被重用以作消毒劑，自病室等處病菌之消毒，以至倉庫、播種用種籽、園藝用土壤之消毒等，用途甚廣。又於養蠶室之消毒，所消費之量亦多。甲醛則因所具化學的活性頗強，不惟能自起聚合而成為三聚甲醛（ HCHO ）₃，且與氨、苯胺、重亞硫酸、氫硫酸鹽等，易行結合，而成特殊物質，各有相當之用途。又可利用此種反應性用於色素、炸藥等之製造。如用適當之觸媒，可與苯酚、甲酚等共起縮合作用，變為種種人造樹脂。凡酚醛縮合物（bakelite）系之塑料及塗料皆屬之。又與酪素、大豆蛋白等縮合，以造酪素假象牙（galalith）系之可塑性物質，若與尿素縮合，則可造成玻璃狀人造樹脂（pollopas）系者，此亦近時發展不已之製造也。利用同樣之縮合反應，可使酪素、膠等之塗抹面硬化，應用於鞣皮，又得利用之以保存動植物標本，諸如此類之用途亦復不少。要之，甲醛一物，其利用方面之廣，其消費量之多，皆佔有有機工業藥品中重要之位置。

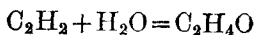
三聚甲醛〔paraformaldehyde 或 paraform, $(\text{HCHO})_3$ 〕 此物亦

稱固體甲醛，乃蒸餾甲醛液等時，成爲殘渣而得之固體，由甲醛之分子聚合至 20 以上，並與水結合而成者。至其製法，則如上所述，可採集甲醛液之蒸餾殘渣而得，否則可將甲醛蒸氣始而高熱之，繼而急冷至 0°C . 以下 (I. G. 美國專利 1666708, 1928)，或用 25% 濃度之硫酸加於市售之甲醛液，略微加熱，又或用鹼少許使起作用，亦能造成。然製法不同，則各異其聚合程度，故不得不隨用途，變更聚合方法。最普通之形係成白色蠟狀，熔點 $150 \sim 160^{\circ}\text{C}$.。時時發散甲醛蒸氣不已，一如甲醛液之所爲。對水 100，於 18°C .，可溶解其 20 ~ 30，但遇酒精則不溶。用途，遇有消毒不便使用液體時，例如混合於化粧肥皂等中，恆用此物。

第二節 乙醛 (Acetaldehyde)

在第一次世界大戰期內，因苦於丙酮及乙酸（醋酸）之不足，結果有人發明用乙炔爲原料，經乙醛以造乙酸之方法。一九一八年時，始在加拿大之蒙特里爾地方建設工廠 (Canadian Electro Products Co.)，着手乙醛之工業製造，以作中間過渡製品。及至大戰告終後，德、法、意、瑞、日本諸國，亦復創立此項工業，乙醛一物卒至得睹大量生產之盛況。然乙酸以外之用途尙未開拓，因而市場交易不廣。

關於乙醛之製造，除前述製自乙炔之方法而外，尙有採用酒精蒸氣與空氣，共行導入既經加熱至 425°C . 之銅網上，所施操作適與由甲醇以製甲醛時相似之所謂新法。此外或添加重鉻酸鹽及硫酸於酒精，加熱以行製造之所謂舊法。又有於施行甘油發酵之際，作副產物收得乙醛之方法等等，要皆未經實施於工業方面。將乙炔變爲乙醛時，只須加水即可。其反應如次：



再以稀硫酸溶解汞鹽，使此溶液吸收乙炔氣後即行蒸餾，則上述之反應

即告完結。據杜尼耶 (Deniges) 之說，謂乙炔氣與硫酸汞化合後，變為具有 $\text{SO}_4:(\text{HgO})_2:\text{HgC}_2\text{H}_4\text{O}$ 結構之白色沈澱，及至蒸餾之際，始行分解，遂有乙醛游離餾出。徵諸著者等之研究，如用 100 c.c. 中約含 24 g. H_2SO_4 之稀硫酸，而添加氧化汞 1.0~2.0 g.，使於 $30\sim 40^\circ\text{C}$. 之溫度吸收乙炔氣時，則每反應液 100 c.c. 約吸收 8 l.，再煮沸蒸餾之，即能收集約 14 克之乙醛，其收率乃達 90%。一旦蒸餾之後，再行調節溫度仍令如舊，即通乙炔，理宜得以反覆重行操作，但實際上當蒸餾之際，汞鹽之一部卻因乙醛而受還原，變為亞汞鹽，又一部則變為金屬汞。此時亞汞鹽雖猶具有多少之水合能力，但金屬汞則完全失去此種能力。故為永保觸媒之壽命計，非設法預防汞之還原不可。著者為此目的，嘗想出一種方法，即預先以硫酸鐵微量混合於反應液中，每次將受還原之鐵鹽，藉如高錳酸鉀之類之氧化劑，仍令復歸為鐵鹽。如是果得反覆蒸餾七次之多，自 100 c.c. 之反應液，製成 100 克有餘之乙醛，其收率亦得略保 90%。

乙炔氣發生之初，原以多少含有硫化氫、磷化氫、氨等者為常例，顯此等物質，要皆足以消耗汞鹽之活性，故乙炔氣必先精製，方可吹入反應液中。不過如上所述添加硫酸鐵之反應液，則受此障礙之情形較少。反應液內縱令有硫酸以外之酸混在，亦無多大影響，惟有兩種例外。其一厥為氯離子，此物如存在時，縱屬微量，亦能非常妨礙觸媒作用。關於溴、碘、氟等，卻尚未經實驗，當係同具有毒作用之物。另一例外則為乙酸，試以乙酸與反應液混合時，不惟收率得以提高，而每次之收量亦復加增。故苟為經濟上所許，則混用乙酸一事，誠有提倡之價值也。

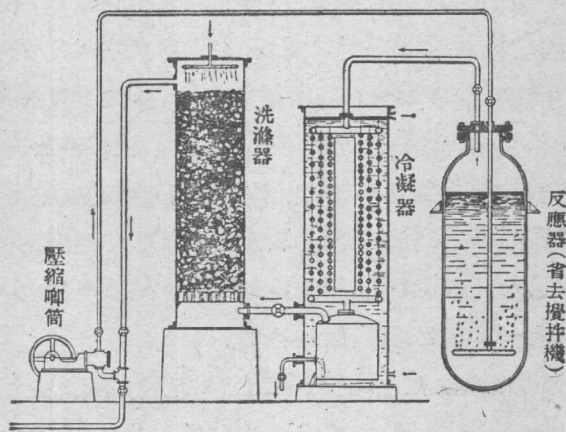
自乙炔以造乙醛之反應乃發熱性，每生成 1 仟克之乙醛，必有 770 大卡之熱隨之發生，反應液之溫度因而益向上昇。故在工業的裝置，必須使過剩之乙炔氣循環，並利用乙炔所帶逃之乙醛及水蒸氣所具蒸發

潛熱，努力調節反應液之溫度。不寧唯是，乙醛之沸點不過 21°C . 左右，故一經生成，同時即行蒸發，因此如送入過剩之乙炔時，似乎可全部蒸餾而出；殊不知實際恆於硫酸之存在下變為三聚乙醛(paraldehyde, 沸點 124°C .), 苟無特別多量之氣態媒質(medium), 則欲盡行蒸餾，實不可能。

在加拿大最初實施此項工業製造時之記錄，曾經盧泉氏(J. T. Rooney Chem. Met. Eng. 22, 847, 1920)有所報告。據稱其時最費苦心之處，厥為反應器之材料與汞之收回方法，又曾屢次遭遇乙炔氣引火爆炸之災害，對於此等事項，致力特多。就反應器言，一則因所用溫稀硫酸適為腐蝕力最強之物，一則因汞鹽又係慣隨反應之進行同時析出為金屬汞者，故用普通之金屬，則不合宜，繼而使用高矽鐵，始得達其目的。因而反應器所附帶之攪拌機等類，亦用同一材料造成，至於機軸，則用高矽鐵板卷作圓筒，套覆於軸之外。今則大小與之相等之器而包被橡膠者，已不難造成，故亦毋庸再費若是之苦心。酸之濃度因亦薄至必要以上，恆作 6%。唯是隨反應之進行，有借剩餘乙炔以行蒸發之水，亦達相當多量，故覺微有過於稀薄之嫌。不過一俟反應將近終結時，容或不能臨時加以濃縮。然又不宜使用過於濃厚之硫酸，否則反使乙醛樹脂化，以至多蒙損失。據某記載，雖規定最初之硫酸濃度為 15%，但一般似以操作於 15~25% 之間者，最為合理。

茲即依據盧泉氏之報告，說明製造乙醛所用之裝置及方法如次。第 7 圖乃為便於說明起見所繪之想像圖，故其各部位之比例，並無關係。反應器為徑 4 英尺高 12 英尺之壓熱器，備有攪拌機三具，由約 7.5 馬力之發動機，激急攪拌之。以濃度 6% 之硫酸盛滿全容積之 $\frac{3}{4}$ 上下，加熱以令溫度達 70°C .，添加氧化汞，使乙炔氣自底部之管噴入。若乙炔氣之吸收變弱時，則更添加氧化汞，如是經數次反覆行之；若行工業的

製造，則可每隔一定時間，將氧化汞分次投入。噴入之乙炔氣，其量必須較被吸收者為多（1.5~2.0 倍[?]），其過剩者則自器頂抽出，送入冷冰水所冷卻之凝縮器，使大部分之乙醛液化分離，隨即令其進入有冷水淋下之洗滌器內，將餘部悉行溶解除去。其已將乙醛分離後之乙炔氣，則又使之與新氣混合，再行送入反應器中。如是繼續操作至約 50 小時，反應液勢必減失其效力，故抽出之，移入蒸餾器，通以水蒸氣，驅出乙醛而收集之，所剩廢液則又移至收汞器。各工程所收集之乙醛，概行用一貯槽收集之，以便冷藏。至其濃度，則成 35% 之水溶液，微呈酸性。故當冷藏之際，宜加入少許碳酸鈣粉，藉以中和酸性，並防貯槽受其浸蝕為妥。乙醛之濃縮，係用普通之分餾器，其凝縮器內則用特經冷卻之水。如是僅由一次之蒸餾，即易製出 99~100% 之乙醛。



第 7 圖 乙醛製造裝置略圖

次請說明自廢液收汞之法，若使溶於硝酸，燒成氧化汞，以期大量收回，則有種種障礙。於是先傾廢液入木製之桶，暫行放置，則其中之汞，或化為金屬汞，或化為不溶性之亞汞，向下沈降，故可收回上層清

液。至於餘渣，則加碳酸鈉以中和之，然後取入備有攪拌機之鑄鐵製平鍋，一面加熱，一面施行真空乾燥。金屬汞乃互相凝集，積於鍋底，故可令其流出，取餘渣與還原劑混合，用鎳鉻合金 (nichrome) 所製之曲頸蒸餾器強熱之，收集成爲金屬汞而餾出之物。如是將已全部成爲金屬汞者盡行收集之後，再移至電解池，用氫氧化鈉之稀薄溶液作電解液，以行電解氧化。電解池乃一徑 6 英尺深 15 英寸之平槽，汞則沈降於槽底，而連於陽極，其上部則放置蜘蛛網型之鐵網陰極，並於陰極與陽極之間置一木製之攪拌器，可與汞之表面時相摩擦，旋轉之而通以電流。然後汞乃遭受電解的氧化，因而化爲黃色氧化汞，散於電解液中。電解液時時流出，使氧化汞沈降，至其澄清液仍可利用之再作電解液，惟沈澱則須水洗。既經洗滌完畢之物，毋庸乾燥，即以含水之原狀，儘可使用於反應器者也。汞之收回業，乃有害健康之業務，對於器具設備與操作均宜注意，倘有疏忽，即不免中毒之患。

最後尙有關於此項工業應行注意之事項，厥爲乙炔具有爆炸性一事，前述由盧臬氏始創之器具，亦於一九一八年，因乙炔氣漏洩之故，發生引火爆炸，竟將器具悉行炸燬云。乙醛蒸氣如有空氣混入時，所以爆炸的災害亦不亞於乙炔，著者亦復有此痛苦經驗，嘗於實驗中，遭遇此種爆炸，因而炸傷面部。故乙炔與乙醛二物，均宜絕對預防，勿使空氣得有混入之機會，因而對於器具之漏氣，非特別注意不可。乙炔尤甚，不拘空氣之有無，若加壓縮時，即有爆炸之可能性。據利馬爾斯基 (Rimarski) 氏之測定，如對乙炔加壓至大氣壓以上 0.5~1.3 氣壓，即進入有爆炸危險之界限內云。故如此項工業，將乙炔送入反應器之情形，或行壓入，或行吸引，乃成重大問題。如採吸引式，則因加壓而起之爆炸，或能避免，亦未可知，但器具有漏氣之缺點，故難免空氣混入之虞，若行壓入方法，則又必須設法減輕唧筒之激動，因而亦曾有所研究。如對乙炔混合

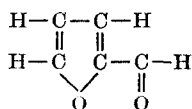
約二倍於其容積之油氣，即且能耐壓縮至 7 氣壓左近爲止之性質云。若是之方法，爲求操作之安全計，似亦可生效力。

乙醛沸點 20.8°C ., 熔點 -124.6°C ., 比重 $0.792(10^{\circ}/4^{\circ}\text{C}.)$, 乃與甲醛相似，頗易揮發之液體。遇水易溶，若加微溫，則不問比率如何，概行溶解。如以微量之硫酸混入乙醛，冷卻之，則起聚合，變爲三聚乙醛 (paraldehyde) ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$)，乃沸點頗高之液體。再加乙酸钠，中和所添加之硫酸，然後施行分餾時，則三聚乙醛成爲精製之品，其沸點 124°C ., 熔點 10.5°C ., 比重 0.994 。此三聚乙醛原能自行陸續放出少許之乙醛蒸氣，但如另加微量之硫酸而蒸餾之，則可由此作成乙醛而收回之。三聚乙醛以含有少量爲其立體異構物之固體複聚乙醛 (metalddehyde) 者爲普通。苟欲特別多造複聚乙醛者，可加硫酸於乙醛，令起作用，同時使與鹼類、鹼土類及鈦之鹵素化合物共處而驟冷之，即可得約 8% 之收量；若將剩餘之三聚乙醛收回，則複聚乙醛即單獨分離。

乙醛之最大用途在於製造乙酸。至其製造方法，前於乙酸項內紀述頗詳，以現在之情形而言，除製乙酸外，用途殊少。不過若供利用，則利用之途卻頗廣大，惟現時似尙未進步至若是地步耳。加氫於乙醛以行接觸的還原，可得乙醇，前已言之。往時嘗有意圖提供三聚乙醛及複聚乙醛以作燃料之計劃，但未見諸實行。又有企圖加鹼於乙醛，使起作用而生成醛醇 (aldol)，或作人造樹脂，或更令轉變爲丁烯醛 (crotonaldehyde) 者，此一方面亦復未經工業化也。乙醛效力固較甲醛爲低，但其所具性質頗有類似甲醛之處，故就價格關係而論，用以替代甲醛，亦無不可。若能利用剩餘電力以造碳化鈣，由是經乙炔氣而成乙醛；易言之，若能成立如斯之系統，則此項乙醛製造工業，將來誠有廣大之餘地可圖發展。

第三節 呋喃甲醛 (furfural)

呋喃甲醛一名糠醛，即氧固 α -甲醛，乃一種環狀之醛，其結構經想像如左式，自一九二六年前後，始實行工業的製造，漸入普通工業藥品之列。此物係由戊醣 (pentose) 或聚戊醣 (pentosan) 與 12% 濃度之鹽酸共行煮沸蒸



餾時，因受分解而生成，並與水蒸氣共同餾出。此種反應自昔已經注目，並當應用之以作戊醣或聚戊醣之定量法。原來聚戊醣之物，乃木材及其他植物體普遍含有之成分，其為稻藁、高粱、玉蜀黍之莖稈 (易言之即禾本科類之莖稈) 所含蓄者，尤為豐富，如次表所示，即呋喃甲醛之收率。

諸原料之呋喃甲醛收率

材 料	呋喃甲醛收率	材 料	呋喃甲醛收率
稻 藁	約 15%	燕 麥 (oat) 皮 殼	約 20%
高 粱 莖 稈	15~18%	木 材 (闊 葉 樹)	9~15%
玉 蜀 黍 莖 稈	14~15%	木 材 (針 葉 樹)	4.5~9%

現今美國製造呋喃甲醛之工業方法 (H. J. Brownlee, Ind. Eng. Chem. 19, 422, 1927)，其原料為燕麥之皮殼。此物乃桂克麥片公司 (Quaker Oats Co.) 施行燕麥去皮工程時所得之副產物，若作廢料捨棄時，反需費用，故利用之以作原料，誠屬一舉兩得。考燕麥皮殼之成分，計有纖維素約 35%，木質素 (lignin) 10~15%，聚戊醣 32~36%；以之製造呋喃甲醛，其收率固可達到 20% 之譜，但能合於經濟的收集之量，則約為其半數即 10% 內外而已。

首先將原料裝入反應器，添加稀硫酸，一面使器旋轉，一面吹入蒸汽，務令蒸汽壓達到 60 磅/吋² 而後已。且蒸汽須使從一方不絕排出，並由另一方面補充之，藉以調節壓力，俾能始終不變。所排出之蒸汽則導至分餾器中，以使隨蒸汽而來之呋喃甲醛分離凝縮。反應器有類似紙漿蒸煮器之構造，乃鋼製之圓筒形器，徑 8 英尺，長 10 英尺，水平置一長

軸，以作旋轉之中心。器之裏面襯有耐酸材料，其詳茲姑從省。蒸汽則利用旋轉軸之中空部，自其一方吹入，即分作多數細管，直達器之最低部，始向器中噴出，以便攪拌旋轉而來之反應物，同時驅出其中之呋喃甲醛。尚有抽出蒸汽之操作，則由位居器之最上部之管行之，通過軸之另一方面，即可排出器外。每次裝入反應器內之原料約為 5,000 磅，再取 66° Bé. 硫酸 100 磅以水稀釋為 1,400 磅而加入之，務令均勻浸潤原料全體，無過與不及之弊，然後通以蒸汽，一面使所發生之呋喃甲醛隨一部分之蒸汽排出，一面保持壓力常為 60 磅/吋²。每次之操作時間為 6~8 小時，蒸汽消費量計達 12,500 磅（每呋喃甲醛 1 磅消費蒸汽 25 磅之比率）。至於與呋喃甲醛一同抽出並使凝縮之蒸汽，則成呋喃甲醛 1 磅約有蒸汽 2 磅之比率，故若欲增加呋喃甲醛之收量至 10% 以上，則所凝縮之蒸汽量勢必大增。又若於原料內多加酸液，則蒸汽之使用量亦必大增，在經濟上均屬不利。反應器必須設備三具，以便將剩餘之蒸汽接連利用。

既由反應器抽出之蒸汽，必先通過分離器，以除去原料中之碎片及其他之塵芥，而後導入冷凝器，施行分餾。至若分餾而來之呋喃甲醛，因其含有水約 16%，乙酸 0.15% 之故，須先行冷卻，以便盡量分離水分，然後再以乾燥器（使用硫酸？）乾燥所餘之水分，方可製成 98~99% 純度之呋喃甲醛。以如此純度之物，供給工業上之用途，大致已可應用，然遇有得更純粹精製品之必要時，則再行真空蒸餾而精製之。

呋喃甲醛乃沸點 161.7°C. (760 mm.)、比重 1.1598 (20°/4°C. 真空) 之液體，所放臭氣頗似苯甲醛。甫經精製之呋喃甲醛本來無色，但於保存期內逐漸變化，遂呈紅褐之色。遇水不甚溶解，在 16°C. 之飽和溶液中溶解 8.12% 之呋喃甲醛，又在 8°C. 之呋喃甲醛中則溶解 3.5% 之水。呋喃甲醛乃一種強力之溶劑，能溶解種種有機物，然引火點頗高，

在 $55 \sim 57^{\circ}\text{C}$. 之間，故比較安全。至其化學性質，既有類乎苯甲醛之臭，一方又與甲醛有相似之處。關於此等性質，有邁納氏之紀載 (C. S. Miner, J. P. Trickey and H. J. Brownlee, J. Chem.-Met. Eng. 27, 299, 1922)，可供參考。又在韓瑪氏之紀載 (A. J. Hammer, Chem. Ind., 52, 608, 1933) 中，載有呋喃甲醛及其衍生物之溶解力頗詳。呋喃甲醛具有毒性，有冒犯神經中樞之作用。

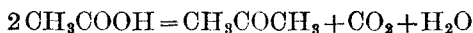
呋喃甲醛之用途，曾向種種方面着想，顧現時之消費量卻不甚多。此或因其充作商品為日尙淺之故。試舉其用途言之，如與苯酚縮合使成人造樹脂，則可作電木 (bakelite) 之代用品，又視其縮合方法如何，亦可生成假漆 (vanish) 所用之樹脂。呋喃甲醛與氨結合者稱為呋喃甲醛縮氨 (furfuramide)，可替代六次甲基四胺 (hexamethylene tetramine)，用於橡膠製造方面。又可用於色素製造上，以代苯甲醛之用。消毒力雖不及甲醛液之強，但其強度約四倍於苯酚 (石炭酸)，故在此方面亦有其用途。不寧唯是，且有溶解有機物之能力，尤宜用作硝化綿、乙酸綿等之溶劑，故此方面之需要當亦可得相當之發展。要之，呋喃甲醛之用途尙屬未經開拓，多有俟於今後之研究者在也 (關於呋喃甲醛之用途，可參考 C. S. Miner, J. P. Trickey, and H. J. Brownlee, J. Chem. Met. Eng. 27, 362, 1922)。

第四節 丙酮

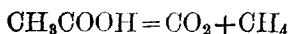
丙酮 (acetone, CH_3COCH_3) 歷來由乾餾乙酸鈣製成，現今仍以採用此種製法者為多。在第一次世界大戰期內，用乙酸作原料，用觸媒以行製造之方法，曾經工業方面正式採行，厥後改用澱粉質，加以特殊酵母菌，使起作用，藉所謂特殊發酵法，與乙醇同時或與丁醇同時製造之方法，亦復成為工業上之製法。惟前者行之未久，即告中止，後者則仍

被採行，不過僅以丙酮作副產物而採製之耳。茲專就乙酸之觸媒之分解法，述之如次。

將乙酸蒸氣送至生石灰粉上，一面加熱至 $400 \sim 550^{\circ}\text{C}$ ，一面使受觸媒作用，即起如次之反應，



因而生成丙酮，但同時直至反應終結，有如下之分解作用隨之而起，



故必須同時預防此項分解作用以達到前記之反應。據專利之說明冊中所見，用於此種方法之觸媒，除生石灰一物外，尚有氧化鋁($340 \sim 400^{\circ}\text{C}$)、氧化鋅(400°C)、錳礦(450°C)、氧化錳($350 \sim 450^{\circ}\text{C}$)、銅($390 \sim 410^{\circ}\text{C}$)、鋅粉($250 \sim 280^{\circ}\text{C}$)、鐵(300°C 以上)等。又據日人增野實氏之研究，業經證明氧化金屬或金屬鹽概有此種接觸能力云。殊如錳、鈣、鎂、鎘等之氧化物，於 400°C 左近，即顯相當之成績，其中又以氧化錳(MnO)最具有功效。試以氧化錳作 8 釐米厚之層，裝填於反應管內，再按每一小時 6 克之比率，使乙酸汽偕同氮氣，通過反應管之氧化錳層，即可令其變化為丙酮至理論量之 82%，未反應之乙酸不過 1.6%，其因副分解而損失之乙酸則可止於 16% 之程度。同樣之實驗曾就生石灰等物試行，願一切觸媒有一共通之點，即其材料與觸媒表面之構造，均具重大之關係。例如生石灰，亦以生與乾餾乙酸鈣時所生餘渣同樣之物者，恆現優良之收率。

加拿大某公司(Canadian Electro Products Co.)一九一八年時所實施之方法(Canadian Chemical Journ. 3, 254, 1919)，其用作觸媒者，乃生石灰 75~95% 與氧化鎂 5~25% 之混合物，以水溶解之，塗布於直徑 2.5~5.0 釐米之鐵球表面，乾燥後即裝塞於反應管中。反應管乃徑 0.4 米，長 3.9 米之鐵管，容納於電爐中，加熱至 485°C ，一面將

約 90% 濃度之乙酸，直接氯化之，送入反應管，使行丙酮之生成反應。以此管 72 支，每日可得 10 公噸之生產量，而丙酮之收率當達理論量之 85~95% 云。反應管所通過之蒸氣，既經熱至約 350°C. 者，務必迅速抽出爐外，通入氣體洗滌器，使受洗滌。至於氣體洗滌器中，則有碳酸鈉溶液加熱至 98~100°C. 者以作洗滌液，藉此液之循環以除去未反應之乙酸，再入其次之冷凝塔，即可收集丙酮。由冷凝塔所收集之丙酮，約達 80% 之濃度，再行分餾，以作精製之品。

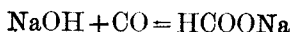
丙酮乃具有一種強臭之液體，沸點 56.5°C.，熔點 -94.9°C.，比重 0.7971 (15°/4°C.)。除能與水、酒精、乙醚等隨意混合外，對於特殊之有機物，例如硝酸纖維素、乙酸纖維素等，溶解力甚大，故為工業上所重用。丙酮用途之最重要者，厥為用作硝酸纖維素之溶劑，於製造賽璐珞細工品之膠合劑及硝化棉漆料 (pyroxylin lacquer) 等時，皆視為不可缺少之物。又製造無烟火藥時，固亦可用，但此項用途今則不及往時之重要矣。丙酮又能多量溶解乙炔，故以其濃溶液裝於唧筒內，以作壓縮乙炔時之用。此外用丙酮為原料以製人造橡膠，亦曾盛極一時。

第五章 有機酸類

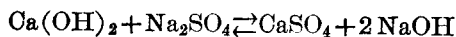
第一節 甲酸（蟻酸）

甲酸(formic acid, HCOOH)之始行工業的製造,不過近數十年來之事,是亦非因甲酸用途甚多而起,實因易由甲酸鹽以製乙二酸(即草酸),故特合成甲酸,作為其中間過渡之製品。至甲酸本物之發展途徑,非待今後之開拓不可。

取氫氧化鈉,加熱至 200°C. 前後,令一氧化碳與之發生作用,即起次之反應:



遂生成甲酸鈉。取此生成物,以硫酸分解之,再行蒸餾,即得甲酸。此時使用氫氧化鈉,從反應速度方面觀之,固甚有用,殊不知製造甲酸 1 仟克時,縱令依據理論推想,亦必消費氫氧化鈉 0.87 仟克,硫酸 1.06 仟克之譜,而副生之物,又係殆無價值之硫酸鈉,故有企圖另以別種廉價鹼材料取代氫氧化鈉之研究,接踵而興,是亦當然之趨勢,毋足異也。至其補救之法,業經提出不少,有所謂硫酸鈉石灰法者,乃加石灰於硫酸鈉之水溶液,而利用其中因複分解所生之氫氧化鈉,易言之,即利用如次式:

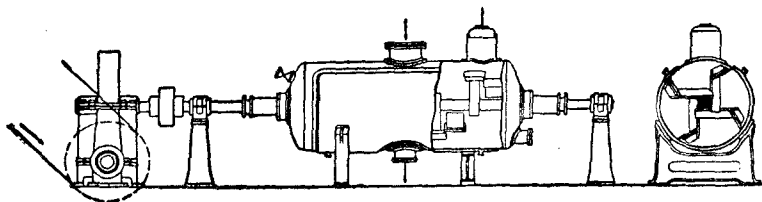


所起之平衡反應,變換氫氧化鈉為甲酸鈉,因而接連利用所生成之氫氧化鈉者也。既經收得之甲酸鈉,如以硫酸分解之,即得甲酸,同時並有硫酸鈉再生成,至所廢棄之物,不過硫酸鈣而已。氫氧化鈉結果乃完全為石灰所取代。至其製造工程,則以水溶液加熱,非熱至 200°C. 不可,繼

而又須壓入一氧化碳於此水溶液中，如使用風煤氣 (air gas, 含空氣之煤氣) 作一氧化碳源時，則又因伴有多量之氮，故其操作誠不簡單。另一補救方策，乃令石灰直接對一氧化碳發生作用，此雖為一種直接的方法，顧其所需反應溫度亦在 250°C . 以上，且其所用一氧化碳又以濃厚為要件，故於氣體調製方法以及器械設備，皆須煞費苦心。總之，如上所述各種方法，均有一利一害，故當取捨之際，自製備氣體所需之裝置以至各方面之工廠情形，皆非先經一番考慮不可。

不論採用何種製造方法，所需一氧化碳，終以濃厚者為佳。若採用氣體液化分餾器，自水煤氣分離其氫，因而副產一氧化碳，誠極便利，然若易於取得氧氣，則使用類似風煤氣之發生爐，送氧入內，一舉可得 90 ~ 92% 濃度之一氧化碳，以作本工業之有力原料，尤為佳妙。倘謂不以特別濃厚之一氧化碳充作原料，本工業即不能成立，則其濃度之重要關係，尚無若是之深切，良以既經注意操作之風煤氣，原可令其含有 32% 之一氧化碳者，故器具之構造果能得當，縱令以此原料，亦復可行製造。至若碳之原料，或為焦煤，或為木炭，固無待論，但應擇其炭化深透者，若用多含化合氫、化合氮、或水分之煤炭，不惟釀成降低煤氣純度之原因，而且硫乃變成硫化物混入煤氣中，對氫氧化鈉發生作用，因而發生硫醇狀之臭氣，並使製品呈現紅色，故非所宜。總之，用作原料之煤氣，無論如何，必將煤渣分以及硫分、碳酸氣等質除淨之後，方可使用。

1. 氫氧化鈉法 此方乃以風煤氣與氫氧化鈉發生作用，期使結合其中之一氧化碳者。至此反應，則對煤氣加壓使起作用時，即進行頗著，故普通以壓縮成 8 氣壓為度。加熱則於反應之初期尤關重要，宜使用 5 氣壓程度之蒸汽。一旦起始反應，即可自行發熱至 200°C . 以上。自此以後，毋須再由外部加熱矣。第 8 圖乃德國品其公司 (J. Pintsch A. J. Berlin) 所創器具之略圖。橫置一形似蒸汽鍋爐之鐵罐，內容 3 立方米，

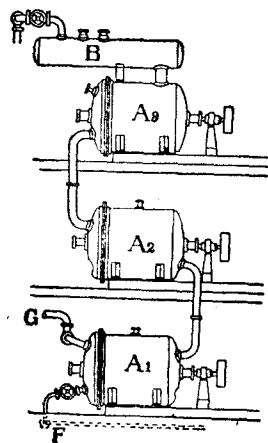


第 8 圖 甲酸鈉製造器（氫氧化鈉法）

以側面製成二重之複壁，務求便於通入蒸汽，且能於必要時送入冷水而後可，內部則備有極堅強之攪拌器。氫氧化鈉則用 95% 以上之品位者，若能辦到，最好選用 97~98% 者，搗碎至拳大為度，每次裝入 1 公噸。首先向複壁間通以蒸汽，加熱至約 150°C 。後，再將既經精製之空氣導入，並保持壓力常達 8 氣壓為度。反應則始而進行急速，繼而因一氧化碳之量漸減即漸遲緩，故宜估量適當之時機，使由排氣口放出，以與新鮮煤氣交換。反應一經起始即行發熱，溫度乃昇高至 200°C 。以上，自是因反應既可自行前進，故無再通蒸汽加熱之必要。水分卻有媒介反應之功用，於促進反應上負有重要之使命，故宜陸續不斷，以蒸汽吹入風煤氣中，藉以供給水分，而助反應之進行，但亦不可吹入蒸汽過多，倘因水分太多之故，以致製品成為溶液，則反為不妙。氫氧化鈉之塊片，隨甲酸鈉之生成漸變柔軟，再經攪拌，即因而崩裂，故又現出可行接觸之新表面，至若甲酸鈉生成之後，則有黏着器壁之傾向，故必須以攪拌器之腕部，時時剝取之也。及至反應行將終結之時，氣體之壓力乃趨於一定，故宜注意觀察，屆時即以冷水通入罐側複壁，使急速冷卻，以助甲酸鈉之剝離。自 1,000 仟克之氫氧化鈉，可得 1,500~1,600 仟克之製品，色彩則白色至淡黃色不等，若操作順適，可成 90~95% 品位之粉末。倘有混入製品中之不純物，則以水分與碳酸鈉為主，後者卻視煤氣精製作業之精粗，以為增減。

2. 石灰法 由巴的許公司之專利說明書上所載，窺探此一方法，知其所用器具，與前述之氫氧化鈉法頗相類似，首先消化生石灰，並加微量之水以揉合之，然後裝入壓熱器中，加熱至 200°C ., 一面攪拌，一面藉約 60 氣壓，將濃厚一氧化碳氣壓入。有時因原料一氧化碳不純之故，反應進行之間，器中乃有不純氣體蓄積，足以減低一氧化碳之分壓，故宜酌量更換器中之氣。

3. 硫酸鈉石灰法 硫酸鈉之水溶液，如加以石灰，即生石膏，而游離氫氧化鈉，顧其氫氧化鈉游離之步驟，若溫度壓力愈高，又溶液愈稀薄，則愈增大，因而此項操作苟為情形之所許，即應於氫氧化鈉分解率大之條件下行之。就實際之操作而論，則溫度以 200°C ., 壓力以 15 氣壓為度，至於濃度，則對硫酸鈉、生石灰各 1 分，攪水 10 分左右為限。特為此種方法設計之克普 (R. Koepf and Co.) 器，則如第 9 圖之所示，連結加壓器三具，首先自 G 導入既經加壓之風煤氣，由 A_1 而 A_2 而 A_3 之順序，依次通過各加壓器，至於各器，能極力加以攪拌，務須儘量吸收煤氣，所剩廢氣則經由泡沫收集器 (B)，遁出全部之外，至若硫酸鈉與生石灰混合而成之液，仍以混濁狀態，使逆流以行降落，及至鈉分已充分變化為甲酸鈉時，始由抽出口 (F) 移至沈澱槽，於是暫行放置，以便沈降石膏，收集上澄液，同時並濾過石膏泥而集其濾液。如是所得之甲酸鈉溶液則入鐵鍋，熬煉至 40°Bé . 為度，最後復移至乾燥器內，俾成乾燥製品。



第 9 圖 甲酸鈉製造器
(硫酸鈉石灰法)

4. 由甲酸鈉製造甲酸 取甲酸鈉，試以硫酸分解之，理應生成甲

酸，然欲直得濃厚製品，則至難也。良以甲酸若遇濃硫酸，即易為所分解，而成一氧化碳與水之故，此種分解雖於常溫亦可進行，不惟足使甲酸之收率減色，同時製品亦必為所稀釋而後已。然若使用足以避此分解之稀硫酸，則僅得 60~65% 之甲酸，亦不易也。此外尚有藉分餾法以濃縮稀薄甲酸一事，亦屬頗難之業。何則，甲酸之沸點，不特與水之沸點殆無差異而已，至若甲酸 77.3% 水 22.7%（即與 $4\text{HCO}_2\text{H} + 3\text{H}_2\text{O}$ 之成分相當）之成分所成稀薄甲酸，卻為恆沸點混合物，而其沸點為 107.1°C ，然又不能於此濃度以上施行分餾故也。

於是隨有補救方法之研究。姑就普通所行者言之，即取乾燥甲酸鈉，溶解於濃厚甲酸，然後於冷溫，徐徐注入濃硫酸之方法是。例如取甲酸鈉 100 仟克，溶解於 90% 濃度甲酸 100 仟克中，且行冷卻，且以 75 仟克之 66°Bé 硫酸，使成細流徐徐加注，並攪拌之，一俟分解告終，更行追加甲酸鈉 100 仟克，復加硫酸，如是依次處理所需之量。次用附裝攪拌機之蒸餾器，以行蒸餾，大致即可收得 90% 濃度之甲酸。至若濃縮稀薄甲酸之方法中，最有工業的價值者，則何如？茲略述之於次。是法首先使甲酸鈉變為酸性鹽，利用其酸性鹽所呈甲酸分壓之減少，以便付之蒸餾，俾將水分餾出，因於剩留液中取得比較的濃厚甲酸。例如濃縮 42% 濃度之甲酸時，加甲酸鈉以造酸性鹽後，一經蒸餾，則首先餾出者厥為水成與微量之甲酸，故初餾不過約含甲酸 14% 為度，至於剩留液內所含甲酸濃度，竟達 70% 之高。故得加濃硫酸於此液，並從前述之要領，施以操作，使更向上，至 80% 左右為止。欲得更加濃厚之甲酸時，則須加以純硫酸銅或硫酸鎂等類和緩之脫水劑，採用濾別蒸餾等項實驗室所行之方法。就大體而論，工業的製品之濃度，恆以 80~90% 之間為限，自是以上之濃縮，則徒使價額不能低廉而已。由甲酸鈉所製甲酸之收率，當以 85~90% 為最高。

純粹甲酸乃無色而刺激臭強之液體，沸點 100.8°C . (760 mm.)， 30.5°C . (50 mm.)，熔點 8.3°C .，比重 1.2201 ($20^{\circ}/4^{\circ}\text{C}$.)。一觸皮膚即感疼痛，並起水腫。甲酸能溶於酒精或醚中，若遇水則不論比率如何均可混合。水溶液則酸性極強，以比乙酸，解離亦多十二倍， $\text{H}-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ 屬於所謂強酸。其化學的結構則含醛基，乃有機酸而又同時具備醛之性質者。試以甲酸與濃硫酸熱之，即分解為 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ，遇銻、鉍之細微粉，即分解為 $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ (遇鉑、鈮、卻不起此種分解)，尚有某種觸媒，可引起生成甲醛之分解作用如 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{HCOH}$ 者。由是得知甲酸乃不安定而又富於變化之化合物，故其利用範圍，大有日益推廣之可能性。

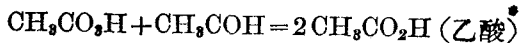
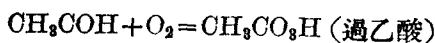
至於甲酸之用途，第一即為由其鹽類以製造乙二酸 (oxalic acid) 即草酸，現今草酸泰半係由甲酸鹽所製成也。至若甲酸本物之用途，則為乙酸及其他有機酸類之代用品，除食用以外之用途，大致皆能代用。例如染料製造原料、染色補助劑、乙酸纖維素、乙酸甘油酯 (acetin)，以至橡膠汁之凝固等，皆得以甲酸代用之。從另一方面觀之，甲酸用途之推廣，謂為大有打倒乙酸合成工業之影響，亦無不可。不寧唯是，甲酸若用作消毒劑、防腐劑，又當侵入甲醛液之領域，以作鞣皮工程等所需脫除石灰劑，並有驅逐乳酸之趨勢。雖然，此等用途之開拓，尚待將來之努力，今則甲酸之用途，尚不甚大也。

第二節 乙酸及乙酐

1. 乙酸 (醋酸) (acetic acid) 用乙酸以作食醋之歷史極古，可遠溯至有史以前為止。既知乾餾木材時所餾出水分中有多量乙酸存在，由是製造比較的純粹乙酸之方法，亦係十七世紀以來所發明者。且此發酵法以及乾餾木材法又各有其用途，雖在現代仍盛行不已。惟製造純乙酸

時，則由乙炔經乙醛而成乙酸之合成法，確佔優勝之位置。乙酸之合成法，既如乙醛項內所述，當第一次世界大戰期內，始於加拿大化為工業，其後復於德、瑞、意、日諸國勃興焉。

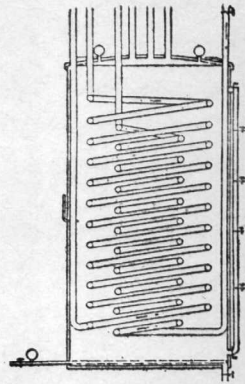
由乙炔經乙醛以造乙酸之工程中，最為重要之工程反在前半段之乙醛製造，而後半段之氧化工程卻極單簡。即溶解乙醛於乙酸，一面調節至所需之溫度，一面向之吹入空氣及氧，或富於氧之空氣足矣。如是，操作誠為單簡，但因操作中往往包藏爆炸之危險，故其器具之設計，操作之進行，卻非特予注意不可。以言爆炸之起因，計有二端：其一乃乙醛蒸氣與多量氧氣混合時所起之氣體爆炸，此種危險已有預防之方法，即以粒狀輕石之類，填滿氧化器之空間，使無餘隙，並將出自氧化器之空氣立時導入次一器中，或導入洗滌器內，即可。第二爆炸原因，厥為乙醛之氧化過程中，過乙酸之生成蓄積。良以由乙醛而向乙酸之氧化機構，據推想所得，乃先有過乙酸生出，然後方有乙酸生成者；易言之，即可想像為必經次之二段反應，



故在第一段之反應後發生過乙酸之蓄積時，必由某種原因引起急激分解，以至釀成爆炸的災害者也。此過乙酸，如有錳鹽一類之觸媒，立即分解，不至發生蓄積等類情事。故普通於氧化器內，如有此種觸媒混入，即能預防爆炸。又過乙酸一物，若於 $80 \sim 100^\circ\text{C}$ 。則難存在，故調節氧化器之溫度至該程度，亦能防此危險。

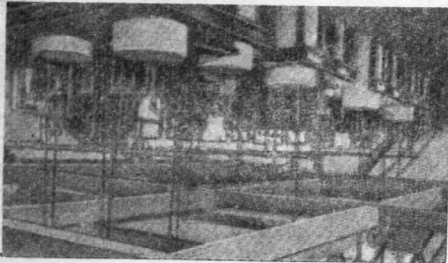
試舉氧化器之一例，則有使用如第 10 圖之器 5~6 隻，連結之使成縱列者。其各氧化器均為鋼板所製，器裏概襯有鉛板，容量約 1 立方米，裝備盤管二套，外側一套則通冷水，以供冷卻之用，內側一套則通溫水，以供加熱之需。首先於器內填滿已搗碎之輕石，置之備用，加注 99.8%

程度之純粹乙醛 450 仟克，又取乙酸錳 5 仟克溶解於乙酸，以造飽和溶液，混和之。次由底部之管吹入空氣，同時且通溫水以便加熱，使達到約 60°C . 為止。此 60°C . 乃最適之溫度，故自是即須停止加熱，通冷水以資冷卻，調節溫度常達 60°C .，至若壓力，則以不超過 5 kg./cm.^2 為度，發出之廢空氣，則通至次一器中。如是通過一系列之氧化器最後發出之廢空氣，則立時通入洗滌機，將乙醛水洗除去。所有操作則以約 6~12 小時而終，器內之乙



第 10 圖 乙醛氧化器

酸則顯示約 90% 之濃度。以此乙酸導入蒸餾器，分餾之，即易有 99%



第 11 圖 乙醛氧化器 (Canadian Electro Products Co.)

濃度之純乙酸可得。若操作順適，則由乙醛 100 仟克約有 100 仟克之乙酸製出，其收率在 75% 左右，尚有 15% 餘之乙醛隨廢氣流出器外，此則可作稀薄液收回者也。

工業的行此製造時，為製成

100 仟克之乙酸計，需用 170 仟克左右之碳化鈣云。

所用乙酸錳一物，乃採用錳礦（褐石）充作原料，於其 20 分內，加冰醋酸 100 分，加熱至 80°C .，且以乙醛陸續添加微量，即易製成，如另加微量之鈉時，褐石之溶解更速。

乙酸乃無色而特殊酸性臭氣頗強之液體，沸點 118.1°C .，熔點 16.5°C .。但熔點則隨水分之增加而低落，至若 95.9% 濃度之乙酸，則熔點在 10.01°C . 也。比重為 $1.0553(15^{\circ}/4^{\circ}\text{C})$ ，愈經稀釋即愈增高，當

濃度 77~80% 時, 比重達最高之值 1.0748(15°/4°C.), 自是卻隨稀釋而低落。合成品則普通所出售者為 98~100% 之製品, 大致可稱純粹, 然亦偶有內含微量之不純物者。除水而外, 試列舉不純物之主要物質, 計有三聚乙醛、巴豆醛(crotonaldehyde)、巴豆酸(crotonic acid)、β-羥基酪酸、乙烯乙酸、甲醛及此等之酯類。以言金屬化合物, 則有錳、鐵等物。

用途甚廣, 合成食醋時用之, 至於工業方面, 則可充作染料、醫藥、香料等之合成原料。然乙酸之消費, 作乙酸鹽、乙酸酯、氯化乙醯、乙酐等之形, 以供需要時, 較之以乙酸原形供用者更大, 尤以乙酐乃乙酸纖維素人造絲所不可缺之原料, 同時人造絲工業之存否, 似乎可以左右乙酸製造工業之盛衰也。此外自橡膠汁製成橡膠之凝固劑, 亦用乙酸, 南洋方面所消費之量頗多。

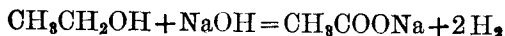
2. 乙酸鹽 乙酸鹽自昔作補助劑使用於染色、印染等方面, 又供作丙酮、乙酐、氯化乙醯等乙酸重要用途之直接的原料者居多。今集其中之尤為重要者, 表示於次:

重要乙酸鹽

名稱	化學式	外觀	主要用途
乙酸鋁 同上(鹼性)	$Al_2(C_2H_3O_2)_6$ $Al_2(OH)_2(C_2H_3O_2)_4 \cdot 3H_2O$	僅存在於水溶液 白色樹膠質、可溶於水	} 染色媒劑及醫藥
乙酸鉛	$Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O$	無色成柱狀或板狀結晶	
乙酸鈣	$Ca(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$	針狀結晶	} 作可溶性鉛鹽為各方面所用 以無水物作乙酐丙酮之製造原料
乙酸鉻 同上(鹼性)	$Cr(C_2H_3O_2)_3$ $Cr(C_2H_3O_2)_2OH$	僅存在於水溶液 有綠色及紫色溶液二種	
乙酸鐵	$Fe(C_2H_3O_2)_2 \cdot 4H_2O$	綠白色絲樣光澤之針狀結晶	} 染色媒劑
乙酸銅 同上(鹼性)	$Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot H_2O$ $Cu(C_2H_3O_2)_2Cu(OH)_2 \cdot 5H_2O$	藍色結晶 藍色絲樣光澤結晶	
乙酸鈉	$NaC_2H_3O_2 \cdot 3H_2O$	無色成針狀或柱狀結晶	} 染色補助劑 用以製造乙酐及氯化乙醯並用於染色
乙酸鋅	$Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$	無色六面體結晶	

鹼性鹽則多種混合存在者尙多，此等混合物多爲市售品。以言此等乙酸鹽之製法，則以各種金屬氧化物或碳酸鹽，溶解於乙酸，又或於硫酸鹽之水溶液，添水鈣、鎂、鉛等乙酸鹽，以行複分解，均易製成。又如特別欲得純鹽時，則加乙酐於硝酸鹽，加熱，即可製造成功。

關於乙酸鈉之製法，日人上野宰三氏最近已將研究成績公布。氏所採用者，乃先熔融氫氧化鈉或氫氧化鉀，再將酒精作成蒸氣狀態而導入之方法，反應則進行如次，

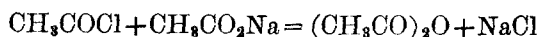
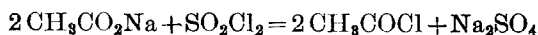


使用氫氧化鈉時，定溫度爲 270°C ，酒精內混合微量之水再行導入者成績最優，得使氫氧化鈉約 90% 變化爲乙酸鈉。若使用氫氧化鉀，則反應進行更加順利。本方法乃用酒精爲原料，以行乙酸鹽之製造，循至乙酐之製造，似亦由是別開生面，亦未可料。

3. 乙酐 乙酐 (acetic anhydride) 俗稱無水醋酸，其製法可大別爲三種：第一乃將乙酸熱至高溫，以行脫水之方法；第二乃用氯化磷醯 (POCl_3)、氯化硫醯 (SO_2Cl_2)、氯化硫等類強脫水劑以處理乙酸鹽之方法；第三乃以二乙酸亞乙酯加熱之方法。試將乙酸蒸氣導入既經加熱至 $600 \sim 800^\circ\text{C}$ 之爐中，卽有乙酸之一部因而脫水，以成乙酐。至於觸媒，則有贊成採用磷酸鹽者。然乙酸變爲乙酐時，另一方面分解爲 CH_4 、 CO_2 、丙酮等之量佔去泰半，因而收率殊劣，故此製法於工業方面終未成立。現在廣經工業化之方法，乃屬於第二類。除上述之外，尙有氯磺酸 (SO_3HCl)、二氯化碳 (COCl_2)、四氯化矽 (SiCl_4)、四氯化鈦 (TiCl_4)、四氯化錫 (SnCl_4)、硫酐 (SO_3) 等可用。此等脫水劑不特脫水性強，且能奪取乙酸鹽所含之目的金屬，以造強固之鹽類，論理當然皆得使用。但實際上所用者，恆以氯化硫醯爲主。至若第三種以二乙酸亞乙酯加熱之方法，因原料與合成乙酸常相關聯之故，往往於合成乙酸之工廠中有實行

之者。茲請詳述第二及第三兩種方法如次。

(1) 用氯化硫醴製乙酐之方法 行氯化硫醴法時，所使用之乙酸鹽以鈉鹽為普通，至其反應則可推想為二段，即



故結果如次：

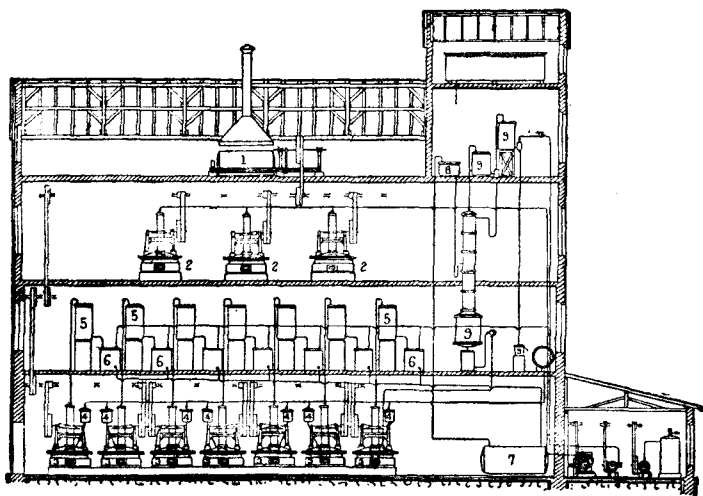


但對於乙酸钠之第一要求，厥為絕無水分一事。取原料，於 140°C . 乾燥之，以行水分之定量，務期在 0.1% 以下。蓋水分 0.1% 之增加，適足以減低乙酐品位 0.91% 故也。乙酸钠則首先研成細粉，通過尋常之旋轉式乾燥器，然後再以裝有攪拌機之真空乾燥器，施行完工之乾燥。

將既經如是乾燥之乙酸钠粉，裝入密閉之鐵製反應器內，注加計算量之氯化硫醴於其中，一面攪拌，一面漸次提高溫度，加熱至其沸點 ($69.1 \sim 69.2^\circ\text{C}$.) 左近為止。反應則極易進行，乙酸钠之被利用率可達 95% ，願此際卻以各部均勻之攪拌混合為必要條件。有於乙酸钠添加適足以浸漬全部之乙酐或石油，作氯化硫醴之溶劑，藉以促成此作用之效力者，據稱成績確甚良好云。俟反應告終，即將反應器與冷凝器連接，於 50 mm . 程度之真空下施行蒸餾，即可收回乙酐。所得之粗製品則移至分餾器，於真空下再行蒸餾，使成 $90 \sim 95\%$ 品位之製品。所含不純物，則大部分為乙酸。若使用不純粹之乙酸钠時，則製品帶有惡臭，又或與濃硫酸混和時有變黑者，用作製造如「阿司匹靈」(aspirin) (即乙醴水楊酸) 等類醫藥之原料，即不適宜。故乙酸钠之品質，非隨用途經過相當之斟酌不可

第 12 圖乃邁爾式乙酐製造廠之圖樣，由是大致得以領會其製造器之樣式。(1) 為旋轉式之乙酸钠乾燥器，(2) 為施行乙酸钠完工乾燥之

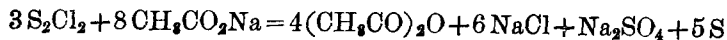
真空乾燥器，(3)為乙酐反應器，氯化硫磺則於(4)秤取一器所需之量而供給於器內。(5)(6)皆為粗製乙酐之冷凝器，(7)(8)皆為粗製品貯槽，(9)為真空分餾器，既經設計便於連續的作業者也。



第 12 圖 乙酐製造廠(F. H. Meyer 氏原圖)

又以製造乙酐之同一器具，亦能製造氯化乙酐。其時只須增加氯化硫磺之量即可。例如乾燥乙酸鈉 128 仟克內，以氯化硫磺 100 仟克使起作用，即可。

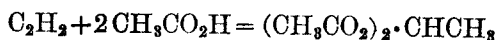
(2) 用氯化硫製乙酐之方法 關於此一方法，著者等已有研究報告提出。原來此種反應，可視為進行如次：



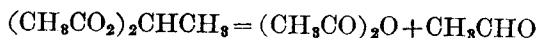
然氯化硫之實際使用量，須較依反應式之計算量更多，對於氯化硫 100，使用既經脫水之乙酸鈉 120 時，利用率最能增高。以言實際之操作，則須預備附有攪拌機之鑄鐵製反應器，裝入乙酸鈉 120 仟克於此器中，次加乙酐 250 仟克，以作稀釋劑，更行添加硫化銻 5 仟克以作觸媒，

最後即混合氯化硫 100 仟克，加熱至 100°C ，且攪拌之。反應經數小時即告終結，故蒸餾之，以得乙酐粗製品。至乙酸钠、氯化硫二物之利用率，約為 80% 前後。餘渣內則剩留多量之硫與未反應之氯化硫，故宜通氯，使概行變化氯化硫，蒸餾收回之，以充下次之原料。至於既作觸媒加入之硫化錫，則因氯化硫而變為氯化錫，遂致發生觸媒的效用者。粗製品雖混有微量之亞硫酸、氯化乙醚、氯化硫等，然為無色透明，絕無遇硫酸即行變黑等之弊病，故於工業的用途，此粗製品即可使用，不必再行精製。但若再於粗製品內，混入乙酸钠 1% 及磷酐 1% 而蒸餾之，並行劃溫分餾，則易得約 93% 品位之精製品。

(3) 用二乙酸亞乙酯製乙酐之方法 以硫酸汞及其他之汞鹽研成粉末，使懸垂於乙酸內，用比較的低溫，向此中導入乙炔，使起作用時，則起如次之反應而生成二乙酸亞乙酯。



惟此反應不可有水混入，故所用乙酸必加乙酐少許，並加熱以除淨其中之水而後可。二乙酸亞乙酯一物，如加熱至其沸點 169°C 。左近為止，即起分解，由如次之反應而生成乙醛與乙酐。



此際常不免有煤渣狀物質之副生，致減低收率，故宜混以如氯化鋅等之觸媒，並於真空中以低溫加熱蒸餾之，則損失較少，所得可近於計算量。至於製造方法，尚有採用壓熱器，將前述二段之反應，同時舉行之方法，又或將乙酸作成蒸氣狀態，連同乙炔，通至汞鹽上，以造二乙酸亞乙酯與乙酸乙炔 $(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CHCH}_2)$ 二物，後者則更行變換為二乙酸亞乙酯，然後製成乙酐之方法等等，業經提出以作改良之法焉。

乙酐乃無色而有特臭之液體，沸點 139.5°C ，熔點 -73°C ，比重 1.085 ($15^{\circ}/4^{\circ}\text{C}$)，與水雖不混合，然乙酐 100 克於 15°C 。可溶解 2.7

克之水，又水 100 克於 20°C . 亦可溶解 12 克之乙酐。但乙酐若與水接觸時，雖係徐徐變化，終可變為乙酸。

乙酐之第一用途，即為供製造乙酸纖維素，甚至有謂乙酸纖維素工業之盛衰，繫於乙酐之價格者。此外當於染料、醫藥、香料等物合成之際，遇有強行加入乙醯基之必要時，乙酐卻為不可缺少之原料。

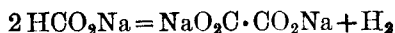
第三節 草酸（乙二酸）

草酸即乙二酸 (oxalic acid) 之俗稱，其製造向用鋸屑混和氫氧化鉀之濃溶液，依燒成方法以行之。大致係採用既經乾燥之鋸屑 100 分，以 48°Bé . 之氫氧化鉀溶液 200 分，注加於其中，妥為混和之後，入鑄鐵製平鍋，攪拌之，同時且行加熱至 $180\sim 200^{\circ}\text{C}$. 左右，即能自起發熱反應，達到約 300°C . 為止，變為黑褐色之塊，以水浸出之，即得草酸鉀之溶液。故加石灰，使草酸鈣沈降，同時收回氫氧化鉀，再以硫酸分解草酸鈣，即可製成草酸之結晶。氫氧化鉀之利用率約 80%，如以氫氧化鈉代用時，利用率必行低落。不過若代用以氫氧化鉀之半量為度，卻經認為無甚影響。此法在十九世紀末葉以前，歐洲各地已盛行之。

草酸之製造，尚有醣類氧化法可行。例如廢糖蜜之廉價原料，若可覺得，則採用之，加以硝酸，或添加使氧化氮起作用等類適當之氧化劑，以行氧化，即有相當量之草酸可得，此時錳、鉬、鈳等之化合物皆為有力之觸媒。此外尚有使乙炔及其他之煙受氧化，以行製造之方法，又或採用二氧化碳使作用於金屬鈉，以行直接合成之方法等。此等方法均經相當研究，實際施行亦不困難，但自前述甲酸鹽之方法勃興以來，除特殊情形而外，其工業的價值竟消滅於無形之中矣。

在甲酸合成工業中，首先所收得者為甲酸钠。故草酸之製造，乃由甲酸钠發端。試取甲酸钠，急激加熱至 420°C ., 即可使氫分離放出，因

而生成草酸鈉：



然若徐徐繼續熱之，則有如次之分解反應：



草酸鈉之收率乃因而低降。又甲酸鈉內如混合 1% 左右之氫氧化鈉時，甲酸鈉即易於熔融，且其氫之放出反應乃始自 290°C. 左近，至 360°C. 即可完成。故作原料之甲酸鈉務必微帶氫氧化鈉，至其加熱，則非盡量急激施行不可。

燒成器乃鑄鐵所製之有蓋鍋，備有摩擦底面之攪拌器，又附有比較粗大之排氣管，加熱則用直火。但器內氫之發生頗盛，故宜極力避忌火氣之接近，及器壁之局部的強熱，以防危險。每次可燒成草酸鈉 50 仟克之器，其徑約 1 米，高約 0.1 米，故於器之底面，可裝入原料達 3~5 釐米之厚。加熱若盡量急速使達到 300°C. 左近為止，則以後可藉自起之反應，溫度昇達 360°C. 左近，其間約歷 15 分鐘之久，氫乃盡行放出。然後繼續加熱，約 20 分鐘，燒成即可完竣。惟其間所發生之氫量既屬若是之多，故排出之時最當小心，務期不至釀成爆炸之危險，導管等物寧用薄弱材料，萬一發生爆炸，因抵抗力小之故，可縮小災害之範圍，是亦不可不察也。又有於真空器內行此反應之計劃，但以反應起於一時之關係，器具卻須擴大，故非經濟的方法。燒成品呈灰白色，比容約 0.2，乃頗輕鬆之粉末，且恆保持其氫於間隙，故若立時取出，置之於空氣中，殊屬危險。務須先使器熱降低，俟其溫度冷至 100~130°C.，然後取水注入，使之溶解，再用唧筒汲出溶液，以保安全。

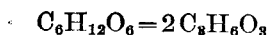
溶液則移至槽內，加石灰即可收回氫氧化鈉，同時可令草酸鈣洗降，再行濾過分別，並水洗之。所得草酸鈣則傾入襯有鉛裏之槽，連同熱水攪拌，使成泥狀物，用稍多於計算量之稀硫酸，分次注加微量，以促草酸

液離。濾去所副生之石膏，取其濾液，於 70°C. 以下之溫度行真空蒸發，儘量濃縮之後，放冷以圖結晶之析出。熬煉之際，若提高溫度，則因硫酸混在之故，有促草酸分解之虞。至若蒸發器，則襯銅或襯鉛之鐵器均可應用。如是所得之粗製品，卻呈黃色，而又含有多量之硫酸及石膏，故充市售品時，必須施行再結晶。至於再結晶之方法，係首先將粗製品溶於沸水中，作成 30% 溶液，放置之以便石膏沈降，取其澄清液入襯鉛之熬煉器，以行蒸發，濃縮之後，放冷，使成結晶。俟結晶既成，即去母液，取其結晶，以清水洗滌，再於 40°C. 左近之低溫施行乾燥，即可。

草酸具有 2 克分子之結晶水，結成單斜晶系柱狀晶體，比重 1.653 (18.5°C.)，熔點 101.5°C.。對於水之溶解度則隨溫度而急增，水 100 於 10°C. 僅能溶解草酸之無水鹽 6.08 者，至 50°C. 即能溶解 31.46，更進至 90°C. 竟能溶解 120.24 之多矣。在有機酸中，草酸乃稀有之強酸，又有頗強之還原性，對於細菌類則有毒性，於人體亦有害。用途多在染色及印染方面，漂白粉漂白後之脫氯劑 (antichlor) 及脫染劑 (discharge)，皆草酸也。又木片、麥稈、纖維類之漂白，往往可用草酸，不寧唯是，因其具有溶解氧化鐵為無色草酸鐵之性質，故凡由鐵所生之污染，皆可應用草酸為去污劑。此外於染料等合成化學方面，亦有應用草酸之處。

第四節 乳酸、酒石酸及檸檬酸

1. 乳酸 即 2-羥基丙酸 (lactic acid)，普通市售之乳酸乃依發酵法所造成者，故有右旋性並左旋性乳酸 ($\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$) 各以當量混合於其中。試取乳糖、麥芽糖、葡萄糖等醣類，使乳酸菌作用於其中，即如次式：



不經碳酸氣、水等之受授，直得乳酸。其製法之梗概，首先取澱粉質，以

麥芽或酸之作用使行醱化，作成麥芽糖或葡萄糖之類約 10~15% 濃度之溶液。次取此溶液，加熱一小時使達 95°C.，以便殺菌，俟冷卻至 45~55°C.，即可添加乳酸菌。乳酸菌則用其由酸敗之牛乳等物純粹培養者，又可添加少許有機性氮質或硫酸銨及磷酸鹽，以作菌之滋養劑，凡此大致皆可準據酒精發酵時應行注意之點。發酵液既經調合完竣之後，即傾入容量約 100~200 公石之木製或鋁製發酵槽，繼續發酵，至 8~10 日之久。其間隨時加以石灰乳或碳酸鈣粉，攪拌之，陸續不斷中和所生成之乳酸，保持酸度務使不至超過 0.5%。蓋乳酸如有增加時，乳酸菌之作用必變遲鈍故也。窺定發酵液中之醱類消失之時機，更行添加石灰乳，使變鹼性，煮沸，於凝固膠質物並乳酸菌後，即濾過之，對於濾液則加硫酸，以使石膏沈降而遊離乳酸，再濾去石膏，取其濾液行真空蒸發。真空器則用襯銅或襯鉛之鐵器，務必迅速完成製品，愈速愈妙。如此所得之物乃粗製品，故呈褐色，濃度則以 50% (18~19°Bé.) 程度為普通。由澱粉 100 仟克，可收得若是之粗製品約 135 仟克。

如更需要精製品時，可濾過發酵液，略行濃縮之後，冷卻之而作成乳酸鈣之沈澱，收集後，再溶解於水，然後藉硫酸以行分解，加黃血鹽使鐵沈澱，取其上澄液，用脫色炭以行脫色漂白後，行真空蒸發，使成製品。若蒸發需時較久，必致再行着色，故宜迅速行之。精製品作成 50% 液或 80% 液 (25~26°Bé.)，即可出售。欲造更純粹之乳酸時，可將上項精製品以醚或戊醇浸出，俟溶出乳酸，收回溶劑後，於真空中行蒸汽蒸餾，取其餾出品，於高度之真空中蒸餾之，除去水分，即得純乳酸。

純乳酸沸點 119° (12 mm.)，熔點 18°C.，具有極大之吸濕性，略微加熱，即變為無水物，而成乳醯酸 ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$)。普通市售品乃 50% 或 80% 濃度，但因製造時加熱處理之故，必生無水物，終不免於 50% 製品內含有 1.5~1.8%，於 80% 製品內含有 3~4%

之乳酸。不過如作成稀釋液，經久放置，則無水物仍可返為乳酸。乳酸之用途，厥為作鞣皮時之除石灰劑及作媒染劑、織物完工用劑等，間亦用作清涼飲料之酸味者。就酸味而論，乳酸之味誠優於酒石酸，而又具有保存性，故稱適當云。又在酒精發酵工業方面，則使用乳酸以達到預防異常發酵之目的。此外如乳酸鈣、乳酸鐵等乳酸鹽，則被重用，以作醫藥及強壯劑。

2. 酒石酸 即 2, 3-二羥基丁二酸-[1, 4] (tartaric acid), 普通稱為酒石酸者，乃右旋性酒石酸 $[\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CH}(\text{CH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H}]$ ，以釀造葡萄酒時沈積之渣滓充作原料製造而成者也。一般之漿果，皆以酸性酒石酸鉀或酒石酸鈣之形，含有酒石酸，至於葡萄汁內，則含有率尤多，普通為 2~2.5%，多則可達 4% 云。然不論為酒石酸鉀，抑為鈣鹽，對於水之溶解度概低，尤其如釀造葡萄酒之情形，酒精一經釀成，則酒石酸鹽溶解度乃隨之益行低減，因而成渣滓積沈於槽底。至若酒石酸鉀 $(\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6)$ 之溶解度，則對於水 100 克僅達 0.470 克 (15°C.)，對於 10% 之酒精不過 0.253 克 (15°C.) 而已。將若是之渣滓濾過收集之，使變乾燥，即成含有酒石酸鹽 25~40% 程度之物。渣滓中之酒石酸恆為酸式鉀鹽及鈣鹽，除內含別種有機酸鹽若干外，並含有砂粒、有機性膠質物及酵母之殘骸等。如取之溶解於沸水中，使再結晶，即成酒石酸鹽，含量達 75~87% 之物，可作製造酒石酸之原料。苟欲造成純度更高之酒石時，可將上項所得之渣滓，加熱至 160~180°C. 後，以水浸出，添加與所結合之鈣相稱之碳酸鉀或草酸鉀，自其澄清液施行結晶之析出，即可。至於酒石酸之原料，則用前述之粗酒石已足，固無須如斯純粹也。

酒石酸之製法，先以粗酒石溶解於沸水，加中和量之熟石灰於其中，更行添加氯化鈣煮沸之，則酒石酸悉變為酒石酸鈣而沈降，濾去之，攪

水使成乳濁液，加稀硫酸，於 $60 \sim 70^{\circ}\text{C}$. 連續攪拌時，酒石酸即可全部變為游離酸。此際硫酸若略微過剩添加時，則不特分解完全，而所成結晶之色澤亦復較佳，然又不可過多，如添加硫酸過多，必於熬煉中着色。大致對於所含有之酒石酸鈣 3 仟克，添加 66°Bé . 之硫酸 1 仟克，乃普通之處方。至所副生之石膏，則濾去之，所得濾液，移入襯鉛之平鍋，通蒸汽於鉛管，以行蒸發濃縮，及至液呈糖漿狀時，使向木槽流出，通冷水於冷卻盤管，趕速造成結晶。既成結晶後，則用離心分離器以去母液，即得粗製酒石酸。此粗製品則使溶於其半量之熱水中，以脫色炭施行脫色精製，再於木槽中放冷，以待大形之結晶析出。所得之結晶，則分離其母液而撒布於鉛板上，送以 30°C . 以下之乾燥空氣，使變乾燥。收率較優，若以粗酒石充作原料，儘可收得理論量之 95% 以上。

如是，酒石酸乃處於為釀造葡萄酒時所得副產物之地位，故其生產地以南歐為主云。

至於酒石酸之合成法，則有將澱粉變糖後，使用如硝酸等類之氧化劑，以行氧化合成之方法。因其收率不及理論量之 60%，故一向未經人注目，然至今日，硝酸之價格大見低落，且其回收器亦復較前完整，故此方法尚有研討之餘地，亦未可知。近時日人藤岡氏等共同研究一種電解還原法，先將草酸電解還原，使變為乙醛酸 ($\text{COH}\cdot\text{COOH}$)，更由電解還原結合其 2 分子，使合成酒石酸，此法所得乙醛酸之收率頗佳，可達草酸之 82~83%，但由乙醛酸所得酒石酸之收率則不過 65%，有一部分 (約 15%) 竟成羥基乙酸 (CH_2OHCOOH) 云。

酒石酸可成為單斜晶系所屬之大形結晶而得，有爽快之酸味，熔點在 170°C .，但達此程度以下之溫度時，即由分子內起脫水作用，而生種種之無水物，終乃發出如同麪包烤焦之臭而行碳化。遇水頗易溶，水 100 若於 10°C .，可溶解酒石酸 125.7，於 90°C . 則可溶解 306.5 之多。用

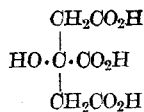
途專爲賦予酸味於清涼飲料一項，此外則因酒石酸還原性強，又因可與銅成特殊之化合物，故各有其用途。

3. 檸檬酸 檸檬酸爲 3-羥基-3-羧基戊二酸-[1, 5](citric acid) 之俗稱，乃柑橘類果實所含，而檸檬內所含尤多，恆爲酸味之主成分。故

凡產檸檬類果實之處，卽爲檸檬酸之原料地，榨取其檸

檬汁，濃縮之使成濃厚液，裝入木桶，運至化學工廠，

卽可以充檸檬酸之製造。至於原料地之工作，則首先揀



選檸檬或橙等，集其不合格品，以小刀三分之，剝去各截斷品之皮，以其皮部送往工廠，另作製造檸檬油及橙油之原料，果肉則傾入壓榨器榨取其汁。如原料爲檸檬時，則由 1,000 個可得 45~50 升之汁，汁內含有 4.5~6.0% 之檸檬酸，其 90% 乃游離酸，所餘 10% 恆成鈣鹽而混存者。榨汁易腐敗，故須迅速傾入鐵製平鍋，用直火熬煉，及至比重達 1.2394 (29°Bé.) 時，卽行裝桶。濃縮液乃黏性之黑色液，1 升中含 300 克 (多則 600 克) 之檸檬酸。

茲就南歐已稍行工業化之檸檬酸製造工廠述之。預備一容量約 100 公石用石料或鋁質所造之槽，裝入上述之熬煉汁 20 公石，水 80 公石於其中，攪拌之使成均勻之溶液，加酵母菌，放置數日間，令起酒精發酵。於是所含有之葡萄糖乃變爲酒精，其汁則變澄清。微加鞣質，攪拌之，通冷水於冷卻管，保持溫度至 5°C. 左近時，則膠質悉行凝固而沈積。液則濾過後移至第二槽 (容量約 20 公石)，通入間接蒸汽，且行煮沸，且以石灰乳中和，使檸檬酸鈣沈下。此際如以碳酸鈣爲中和劑，卽起泡頗激，操作雖感困難，但黏膠質等不純物之夾雜卻因而減少。又石灰內含鎂時，則檸檬酸之損失必大。一俟中和完畢，卽行濾過，沈澱則以熱水洗之。檸檬酸鈣愈在高溫度愈難溶於水，故宜注意概須於熱時處理之。次將檸檬酸鈣移入襯鉛槽 (容量約 20 公石)，混和三倍之水，且行煮沸，

且用稀硫酸(66°Bé. 硫酸1水5)徐徐注入,使石灰沈下而成石膏。所加硫酸之分量無妨稍多,以免仍有檸檬酸鈣剩留,妨礙檸檬酸之結晶析出。至所沈澱之石膏則濾別之,以銅製鍍錫之真空蒸發器,蒸發其濾液。加熱則以液溫達60~65°C.為限度,宜注意不使升至此限度以上。及至既經濃縮至26~28°Bé.時,暫行提出,放入沈澱槽,以便所析出之石膏盡行沈降,再移至真空蒸發器,熬煉至48~50°Bé.即令流出,直入結晶槽中。結晶槽乃木製或襯鉛者,長2米,幅1米,深20釐米,作平皿式,於此槽內徐徐放冷,即可促成結晶。結晶若帶色時,則再溶解之,更用脫色炭。又若鐵分多時,則加黃血鹽,使行沈降,得無色透明之液,再行結晶,即可。為造成純粹製品計,對於器具所用材料,有特予注意之必要。此外關於由柑橘類製造檸檬酸之方法,尚有日人鈴木梅太郎氏等之研究報告(載日本農務局報3,1~57),及猪狩源三氏之著作〔實驗枸橼酸(即檸檬酸)製造法〕,可資參考。據後者云,夏蜜柑之汁內含約4.5%之檸檬酸,比諸檸檬或青橙,含量雖較低,然不失為檸檬酸原料。是書又就小規模之製造方法,紀述頗詳。

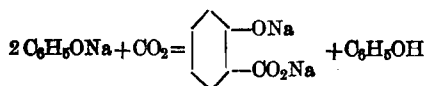
近時盛行一種新研究,期以黑黴之類,作用於糖,由是而製造檸檬酸。最初創行此法者為日人善田猶藏氏,彼所採用之黑黴乃從酒麴分析而來(曾獲日本特許專利)。最近又經坂口謹一郎闡明若是之檸檬酸生成作用,亦可藉其他多種之黴類行之。此外據稱高橋偵造氏所發明之方法(亦經日本特許專利者),乃用酒麴黑黴接種於澱粉糖化液,添加適量之硫酸銨及硝酸鉀,調節液之pH值為5~6,並於約33°C.使起發酵,則可減少草酸等副產物,以行檸檬酸之製造,竟得所用糖之40~50%之收率云。

使檸檬酸從冷水溶液結晶時,即成含有水一分子之斜軸晶系三稜形大結晶,熱至135°C.則溶於結晶水,至153°C.即變為無水物,漸次

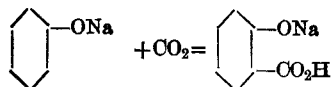
開始分解。遇水易溶，對於水 100，在 15°C. 可溶解其 135，在煮沸溫度時則竟有 200 分之檸檬酸溶解於 100 分之水中矣。因其具有令人爽快之酸味，故高等清涼飲料常用之以生酸味。

第五節 水楊酸 附安息香酸（苯甲酸）

水楊酸 (salicylic acid) 爲鄰羟基苯甲酸 $C_6H_4(OH)COOH$ 之俗稱，其合成工業早於一八七四年成立，由德國海丁 (Heyden) 工廠採用柯爾伯 (H. Kolbe) 氏所發明之方法開始經營。其方法係用石碳酸鈉加熱至約 180~200°C.，同時通入碳酸氣。此時反應之進行，經推想如次：



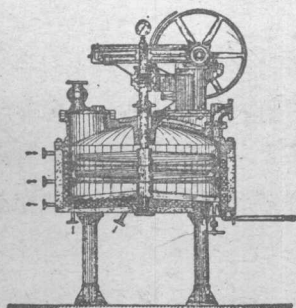
石碳酸鈉之一半隨即變爲石碳酸，因而不參與反應，且不免副生煤渣狀之不純物。其後許密特 (R. Schmitt) 氏改以低溫使碳酸氣作用於石碳酸鈉，先製出 $C_6H_5O \cdot CO_2Na$ 之中間過渡物，然後加熱至 120~140°C.，由是製成水楊酸鈉。自改行此法以後，前述之缺點固已除去，然每當加熱之際，動輒引起爆炸，又就收率而論，亦未臻於滿足之程度。於是賽菲爾特 (R. Seifert) 氏更就許密特法加以改良，仍取石碳酸鈉，加熱至 120~140°C.，但於此中使碳酸氣加壓作用，以期立時促起反應，竟告成功，遂完成現時之合成法。其反應之方程式如次：



將此鈉鹽作成水溶液，以硫酸分解之，即可析出水楊酸，所得製品足以供給工業上之用途。如再行昇華，即成醫藥方面亦可使用之製品。此時若改用石碳酸鉀以代鈉鹽，則碳氧基殆皆進入對位 (para) 之位置，致無

水楊酸可得矣。

至於原料，爲氫氧化鈉、石炭酸（苯酚）及碳酸氣（二氧化碳）等。此三者均以純粹之物爲佳，石炭酸尤宜採用最優良品，如因鈉之熔融而變紅者，則不適用。氫氧化鈉宜採用 95~96% 以上之品位者，碳酸氣則當



第 13 圖 製造水楊酸所用之反應器

使用既經一度液化者，或已準此程度精製脫水者。反應器如第 13 圖所示，乃一種平罐式之壓熱器，備有強力之攪拌機，器之外側並底面則備有加熱用盤管及冷卻用盤管，以便自由調節急激之溫度變化。此外尚有真空蒸餾器及碳酸氣壓縮器與本器相連，蓋爲便於兼用真空與加

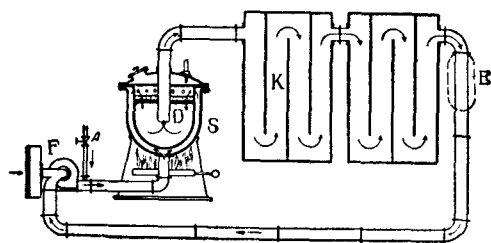
壓而設者也。加熱所用之盤管內如通以高壓之過熱沸水時，操作最爲便易云。

操作首先從無水石炭酸鈉之製造入手。取 135~137 仟克之氫氧化鈉入反應器，加水 200 升，加熱溶解以製濃溶液，勤加攪拌，同時並流入石炭酸 300 仟克。此時以作用頗激，隨即生成石炭酸鈉之濃溶液，須繼續加熱，竭力促進水之蒸發。一俟水分大致蒸發殆盡，而液之泡沫亦漸減少，即當趁此時機，開始真空唧筒之活動，藉以完成脫水。此際苟不充分加熱使溫度上升至 150~160°C. 爲止，則乾燥多不完全，是亦不可不察也。如是所得之乾燥石炭酸鈉，乃細微之粉末，恆呈白色。次即移至碳酸化之工程。首先俟反應器既經冷卻至 100°C. 以下之後，即以既經精製脫水之碳酸氣通入器內。反應乃發熱性，故最初期內作用非常之激，溫度則急行昇騰，是以器之初溫宜定於 50~100°C. 間適當之處，並行調節，務期反應始終行於 120~145°C. 之間而後可。至於初起期內，毋寧通以冷卻水，俟反應進行發熱漸鈍，而後着手改行加熱。至碳酸氣之

壓力，則以達到 6 氣壓完工。由若是之操作所得石炭酸鈉之轉化率，可昇至 95~98%，製品則以呈灰白色乃至淡黃色為順適。最後放出碳酸氣，冷卻反應器後，通水使成溶液，即可取出製品。

溶液呈紅褐色，尚含有極微量之石炭酸鈉，故非精製脫水不可。試舉一二精製方法之例於此。首先充分稀釋溶液，加以 5% 濃度之錫鹽溶液，加熱以製錫酸之沈澱，濾過即得無色澄清之液，此一法也。又有加重亞硫酸鈉液，自後加酸者，此又一法也。此外尚有種種方法，姑不詳述。凡已精製脫色之溶液，若加以硫酸或鹽酸，則水楊酸立時即可析出沈澱，一經濾別乾燥，則粗製品於是製成。此粗製品足以供工業上之使用。

上述之粗製水楊酸，或藉蒸汽蒸餾使從水溶液再行結晶，或使昇華，依此二法均可施行精製。現今充作醫藥品原料之水楊酸製品，大抵多由昇華法精製而得。昇華裝置之小規模者，其構造有如第 14 圖所示，於昇華器(S)內之架板(D)上，盛入粗製水楊酸達 2~3 釐米之厚，以扇風機(F)送入空氣，通過器內之複壁間，酌量加熱，空氣乃自上而下，經粗製品層，伴同水楊酸蒸氣，進至昇華室(K)，一經冷卻，即將結晶析出沈積。自是空氣尚須經由布袋(E)，分離微粉，然後退至扇風機(F)。昇華溫度以 156~161°C. 為適宜。惟此時飽含水楊酸蒸氣之空氣，往往有引起爆炸之危險，故宜講求預防之方法。最堪推許之預防方法，即為



第 14 圖 水楊酸昇華器

以碳酸氣約 6~8% 混合於迴流之空氣中。昇華務求以相當速度施行，溫度及空氣之流通速度又宜酌量變更，以期常得一定之製品。否則所得之物必有粗細不勻之各樣結晶混入。普通昇華品乃純白而成針狀結晶者，原料如不純粹時，則不能得最純粹之製品。

水楊酸熔點 $156.8^{\circ}\text{C}.$ ，比重 $1.4835 (4^{\circ}\text{C}.)$ ，成針狀結晶，有微弱之酸味。遇冷水不易溶解，每 100 克之冷水祇能溶解水楊酸 0.225 克 ($15^{\circ}\text{C}.$)，然遇熱水則易溶，若於 $100^{\circ}\text{C}.$ 時，每水 100 克可溶水楊酸 7.925 克之多。水楊酸之用途以作防腐劑一項為最大，用於酒中之量頗佔多數。又可充作漿糊與蛋白質及膠等之防腐劑（使用量約 0.5%），惟於日常飲食物則不宜用，因有有害衛生之故，各國政府大都訂有取締之條例。至若鈉鹽、乙醚化物等由水楊酸衍生成之醫藥，則為數甚多，後者即「阿司匹靈」，可算消費量甚大藥品之一云。又於染料、香料等之合成原料，亦以水楊酸為不可缺少之藥劑。

安息香酸 安息香酸 (benzoic acid) 乃苯甲酸 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ 之俗名，常成安息香 (benzoin)、吐魯香膠 (tolubalsam)、蘇合香 (storax)、龍血 (dragonis blood) 等各種天然樹脂之成分而存在，試取此等樹脂，加熱至 $170^{\circ}\text{C}.$ 以上之溫度，即漸行分解，昇華，蓋夙經發見之酸也。其後又知食草動物之尿中所檢出之馬尿酸，為安息香酸之衍生物，因而判明安息香酸具有生理化學上重要之功用。至其製造方法，業經擬出多種，但醫藥上所用者，至今仍以天然樹脂充作原料。

工業上之製法係以甲苯為原料，先氯化其側鏈，使變為三氯化苳 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$)，再以三氯化苳與石灰乳共熱之。例如三氯化苳 60 仟克，混合石灰乳 200 仟克（用 CaO 34 仟克），此外為促進反應之關係，尚須添加鐵粉 20 克，以 $50^{\circ}\text{C}.$ 之溫度，繼續攪拌約 10 小時之久，然後如次式：



以行除氯，卽有安息香酸生成。但三氯化苳中如有氯苳混在時，卽以同樣反應而生安息香醛（苳甲醛）。故反應液須加熱蒸餾，將安息香醛連同水蒸氣驅出，取餘液濾過之，而後添加鹽酸，以促安息香酸遊離。此種製品因原料之精製困難，故於安息香醛之外，尙有各種苳之氯取代物纏綿而至，易成不純物，因而難用於醫藥。

安息香酸結晶成單斜晶系，熔點 121.4°C ，沸點 249.2°C 。比重爲 1.292。水 100 分中，於 10°C ，有安息香酸 0.2 分可溶解，若遇醚、酒精、氯仿、二硫化碳，則能溶解甚多。用途厥爲醫藥、香料，又於工業的製造方面，則可充作苳胺藍及其他染料之製造原料。

第六章 酯及醚類

第一節 作溶劑之酯

因酸與醇結合而生之酯，為數頗多，茲摘其為各方面所用以作溶劑者述之。就歷來之情形而論，酯類功能溶解有機物一事，固亦早經明悉，惟實際應用之事尚少。及至最近，酯類之需要始見勃興，次表所載乃循其沸點自高而低之順序，依次排列，並提示二三特性與溶解性者。此等酯類必如何以行製造，方最合乎經濟之問題，非就各種情形分別論述不可，茲為篇幅所限，故省略之。

酸與醇如各能純粹製得時，則由斯二者以製造酯類，較為簡便，法用醇與酸二物，各以當量混合，再行添加濃硫酸、氯化氫氣等，而蒸餾之足矣。如乙酸乙酯則於稀薄溶液，甚至亦起酯化。此外尚有若干方法業經工業上利用者，或化醇為醇鑷(alcoholate)，使酸作用於此中，此一法也。或以酸基或羥基之氯取代物，使於鹼之存在下，與對手之醇或酸，發生作用，此又一法也。類此之方法頗多，茲以篇幅關係，未能盡述。

作溶劑之酯

	沸 點(°C.)	比 重	折 射 率	引火點	溶 解 性
甲 酸 甲 酯	31.80(760mm.)	0.9745(20°/4°)	1.3447(15°)	-18° 以下	能溶解油脂、脂肪 酸、硝酸纖維素、雷 酸纖維素、賽璐珞
甲 酸 乙 酯	54.4 (760mm.)	0.917 (20°/4°)	1.35975(20°)		能溶解油脂、硝酸 纖維素、丙酮可溶 性硝酸纖維素，至 樹脂之溶解度則近 乎乙酸乙酯
乙 酸 甲 酯	56.95(760mm.)	0.9244(20°/4°)	1.35935(20°)	約-13°	能溶解硝酸纖維 素、醋酸纖維素、賽 璐珞等

(續前)

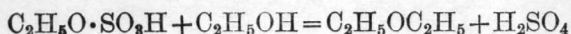
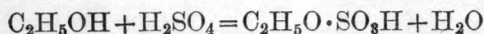
	沸 點(°C.)	比 重	折 射 率	引火點	溶 解 性
乙 酸 乙 酯	77.1(760mm.)	0.9003(20°/4°)	1.37005(25°)	約 3°	溶解油脂、脂肪酸至樹脂之溶解度則近乎乙酸戊酯，地瀝青視其種類有完全溶解者，蠟類、石蠟、白蠟則相當溶解，可溶解硝酸纖維素、醋酸纖維素
丙 酸 甲 酯	79.7(760mm.)	0.9151(20°/4°)	1.37697(18.9°)		溶解硝酸纖維素、賽璐珞、樹脂等
乙 酸 異 丙 酯	90~93	0.9166(0°)			近似乙酸丙酯
丙 酸 乙 酯	99.1(760mm.)	0.8889(20.2°/4°)	1.38385(20°)		近似丙酸甲酯
乙 酸 丙 酯	101.7(760mm.)	0.8639(20°/4°)	1.38422(20°)	約 12°	硝酸纖維素、醋酸纖維素之外，尚可溶解多種樹脂
乙 酸 異 丁 酯	118 (760mm.)	0.8712(20°/4°)	1.89066(18.8°)	約 18°	硝酸纖維素、賽璐珞之外，尚可溶解多種樹脂
丁 酸 乙 酯	120~120.5 (760mm.)	0.8788(20°/4°)	1.4000(20°)		溶解纖維素酯與鹽
丙 酸 丙 酯	122.2(760mm.)	0.8809(20°)	1.39325(20°)	—	溶解硝酸纖維素、賽璐珞、樹脂等
甲 酸 異 戊 酯	123.5(760mm.)	0.8706(20°/4°)	1.39772(20°)	—	近似乙酸戊酯
乙 酸 丁 酯	124.4	0.8817(20°)		約 25°	硝酸纖維素、賽璐珞之外，尚可溶解多種樹脂
碳酸二乙酯	126.3(760mm.)	0.9751(20°/4°)	1.88456(20°)	—	與其他醇、酯混合者乃漆之優良溶劑
丙 酸 異 丁 酯	136.8(760mm.)	0.8926(0°)		—	溶解硝酸纖維素、賽璐珞、樹脂等
乙 酸 異 戊 酯	138.5~139 (758.5mm.)	0.8708(20°/4°)	1.4018(18.1°)	約 2 5°	溶解油脂、脂肪酸，至樹脂則硬質之琥珀亦亦可溶解，又琥珀亦有完全溶解者，地瀝青、柏膠有完全或不完全溶解者，硝酸纖維素、丙酮可溶性乙醚纖維素皆可溶解，蠟類、石蠟、地蠟亦可溶解
丁 酸 丙 酯	142.7(760mm.)	0.8990(0°/4°)	1.405(20°)	—	近似丁酸乙酯
乙 二 醇 乙 酸 酯—甲 醚	130~145	1.001(20°)	—	約 47°	溶解硝酸纖維素、賽璐珞、乙醚纖維素

(續前)

	沸 點(°C.)	比 重	折 射 率	引火點	溶 解 性
β-氯乙酸乙酯	145	1.1783(0°)	—	—	溶解油脂、硝酸纖維素、乙酸纖維素、樹脂等
丙酸丁酯	146	0.8828(15°)	1.415(20°)	約 32°	溶解硝酸纖維素、賽璐珞、樹脂等
乳酸乙酯 (工業用品 按奶克脫爾)	154.5(760mm.)	1.029(25°/4°)	—	—	能溶解硝酸纖維素、乙酸纖維素、賽璐珞、樹脂等,可作染料之溶劑、與水交混
乙二醇乙酸酯—乙醚	156~156.5 (760mm.)	0.9810(15°/4°)	—	約 47°	溶解硝酸纖維素、賽璐珞等
乙醇酸乙酯	160 (760mm.)	1.0889(15°/4)	—	—	溶解硝酸纖維素、乙酸纖維素、樹脂等
碳酸乙酯	160.1	0.931(27°)	—	約 50°	與其他之醇、酯相混者宜作漆料之溶劑
丙酸異丁酯	160.2(760mm.)	0.8877(0°/4°)	—	—	溶解硝酸纖維素、賽璐珞、樹脂等
丙酸異戊酯 環己醇甲酸酯 (750~760mm.)	162.5 (750~760mm.)	1.0057(0°/4°)	—	約 50°	近似乙醚 hexalin
草酸二甲酯	163.8	1.148(54°)	1.8915(56.6°)	—	溶解纖維素酯並鹽
丁酸丁酯	164.8	0.8717(20°/20°)	—	—	近似丁酸乙酯
乙基乙醇酸乙酯	170 (760mm.)	0.997(15°)	1.428	約 82°	溶解硝酸纖維素、乙酸纖維素、油脂、樹脂等
環己醇乙酯	174 (750mm.)	0.9854(0°/4°)	1.438~1.439 (25°)	約 58°	近似乙酸戊酯,但溶解度稍大,能溶解甲醯酚樹脂、paragum等,可與其他低沸點有機溶劑交混
丁酸異戊酯	178.6(760mm.)	0.8823(0°/4°)	—	—	溶解纖維素酯
甲基環己醇 甲酸酯	178~185	0.959(20°)	—	約 64°	近似乙醚 hexalin
草酸二乙酯	185 (760mm.)	1.0785(20°/4°)	1.41011(20°)	約 44°	溶解硝酸纖維素、賽璐珞、樹脂等
乳酸丁酯	170~195	0.974(20°)	—	約 62°	溶解硝酸纖維素、油脂、樹脂等
甲基環己醇 乙酯	175~195	0.941(20°)	—	約 65°	近似乙醚 hexalin
乙酸苯酯	216 (762mm.)	1.062(15°)	1.5242(21°)	約 93°	溶解硝酸纖維素
乙酸甘油酯 (acetin)	258~259 (760mm.)	1.1807(17°/4°)	—	—	用作鹼性染料之溶劑,又可用作膠質之溶劑

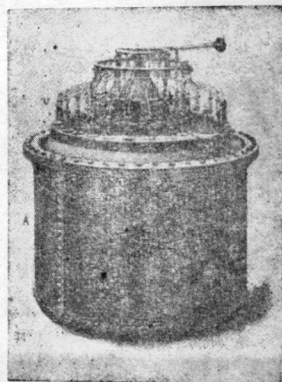
第二節 醚（乙醚）

乙醚之製造，現今仍通用以硫酸使乙醇脫水之方法。其法係將濃硫酸加熱至 $130 \sim 140^{\circ}\text{C}$ ，置之，於是繼續添加酒精，每次各以微量，即可促起脫水反應，而生乙醚與水，同時馏出。反應溫度在 130°C 以下時，馏出未反應之酒精必多，反是超過 140°C 時，則分解為乙烯之酒精必增多。其反應方程式經推定如次：

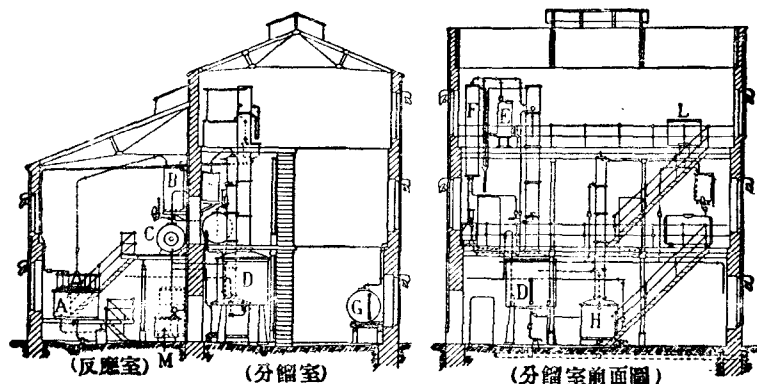


乃分二段而起者。至硫酸之量，論理固應不變，實際卻起還原作用，生成亞硫酸，以致硫酸有所消耗。普通對於乙醚 100 仟克，恆補給 $0.5 \sim 1.0$ 仟克之硫酸。至若作原料之酒精，固不必定需純粹之物，然若其中有甲醇、丁醇、戊醇等存在時，自必生成他種醚類，致減低乙醚之純度，殊有自後使分離操作化為複雜之嫌。但所含之水，則在 10% 以下者尚能容許。

反應器如第 15 圖所示（即第 16 圖中之 A），乃硬鉛或內面密着補裝硬鉛之鑄鐵罐，自其外壁以高壓過熱水或蒸汽加熱。取濃硫酸盛入罐內，約達 15 釐米之深（佔罐深之 $\frac{1}{3}$ ），再經多數之酒精供給管供給酒精於硫酸層內，則反應立起，乙醚即連同水及多少之酒精，沿中央之馏出管逐漸上昇。次請依照製造器布置圖（第 16 圖），略為說明。出自反應器之蒸汽則通至冷卻器（B），以行冷凝，落入中和器（C），至是即與石灰乳（於 M 製出者）混和，變為



第 15 圖 製造醚類所用之反應器



第 16 圖 乙醚之製造裝置佈置圖

細沫，將借來之硫酸及亞硫酸中和除去。所得中和液則移至分餾器(D)，以分酒精於水，僅取乙醚蒸氣，經由乾燥器(E)導入冷凝器(F)，粗製品即可在此得之，取而貯入貯槽(G)。至於乾燥器內，則盛入氯化鈣，以當脫卸水分之任。粗製品憑一次之蒸餾所收集者約 80%，願其餘 20% 卻混存於剩留品內。故剩留品可斟酌餾出情形，再行第二次之蒸餾。法即移至蒸餾器(H)再餾，收得乙醚時並可同時收回酒精，所收回之酒精則送返酒精貯槽，仍作原料。由若是操作所得之乙醚，對於酒精以計其收率，則所得竟達理論量之 95% 左近。所成製品為粗製品，固尚含有多少之酒精及水，又含微量之亞硫酸，但無色亦無奇臭，大致以供工業上之用途，尚無不足。若欲得更精製品時，可用水或稀薄之碳酸鈉溶液洗之，再藉氯化鈣以行脫水，而後分餾之，集其沸點既經一定之部分，即可矣。然若是之製品，除用以製造麻醉用之乙醚而外，別無如此精製之必要。製醚廠內最當注意之事項，厥為嚴禁火氣之接近，他如電鍵之類，亦非裝置於室外不可。又於另一方面，務使器具密不透氣，以防乙醚蒸氣之引火，同時應防乙醚之漏失。即如由蒸餾塔排出之氣，亦必先令通過

洗滌器或活性碳吸收塔，除淨所含之乙醚，再向外氣放出。

除酒精硫酸法以外，亦有其他製乙醚之研究。例如通酒精蒸氣至明礬所燒成之觸媒上，加熱至 $200 \sim 230^{\circ}\text{C}$ ，或用乙醛以氫使還原及半之方法，又如使濃硫酸吸收乙烯，化爲乙基硫酸，加水加熱，使變爲乙醚。然此等方法，卻未有成爲工業上之製造方法者。

乙醚乃無色流動性而有芳香之液體，沸點 34.6°C ，熔點 -112.6°C ，比重 $0.720(15^{\circ}\text{C})$ 。此比重之小，乃便於測定乙醚純度之性質，如有水及酒精等混合時，比重必增加頗著。乙醚稍能溶解於水，若於常溫構成飽和溶液，則成醚 1 對水 12 之比率。

用途係作硝化棉火藥、賽璐珞、珂羅玢 (collodion) 等硝酸纖維素之溶劑，使用之途徑甚多。至於硝酸纖維素人造絲之工業，則酒精與乙醚之需要，均達莫大之量云。此外於化學實驗及小規模之加工製造，常用乙醚作溶劑，又可用作汽車燃料之調合劑，此等用途亦堪注目。