

萬 有 文 庫

第一集一千種

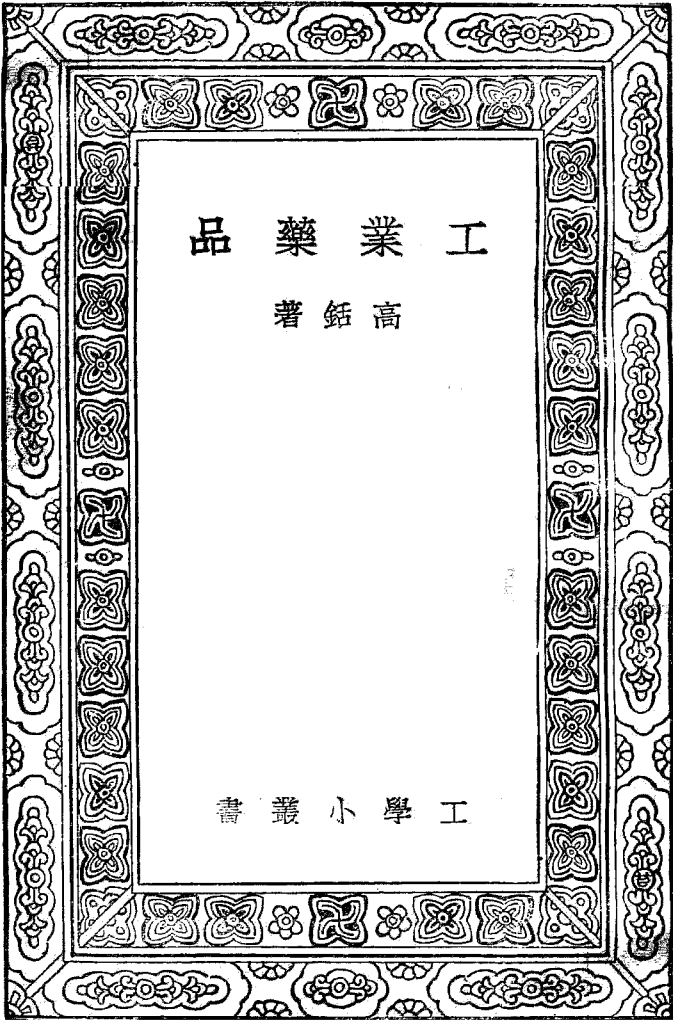
王 雲 五 主 編

工 業 藥 品

高 銛 著

商 務 印 書 館 發 行





工業藥品

高銛著

工業小學叢書

編主五雲王

庫文有萬

種千一集一第

品藥業工

著銛高

路山寶海上
館書印務商

者刷印兼行發

埠各及海上
館書印務商

所行發

版初月十年八十國民華中

究必印翻權作著有書此

The Complete Library

Edited by

Y. W. WONG

INDUSTRIAL CHEMICALS

By

KAO SIEN

THE COMMERCIAL PRESS, LTD.

Shanghai, China

1929

All Rights Reserved

工業藥品目錄

第一章	原質	一
第二章	非金屬化合物	二五
第三章	金屬化合物	三四
第四章	金屬之碳化物及精化物	七〇
第五章	有機物	七五

工業藥品

第一章 原質

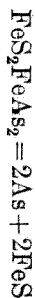
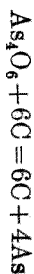
第一節 砷

產源 砷 (arsenic, As) 之產於自然界中者，多爲化合物，其中以氯化物 (As_2O_3) 及硫化物如鷄冠石 (As_2S_3)、雄黃 (As_2S_5) 等爲最多及最重要；其他鐵、鎳、鈷等之硫化物中亦常有之。在硫酸製造中，砷常爲不純質之一。煤常含有少量之硫化鐵，即常含有砷，故其煙中常有砷之化合物。礦泉中往往亦含砷質，人體所含之量甚微，爲游離狀態之砷。

性質及製造 砷爲灰白色之非金屬原質，具金屬之光澤，甚脆，頗與真金屬相似，故名類金屬。

(metalloid) 蓋介於二者之間者也。其比重爲五·七二七，高於一般之非金屬原質，加熱至攝氏百
度即揮發，溫度達熾熱時則揮發尤速，蒸氣作蒜臭。若於加壓下加熱，則至百度時熔解，冷則凝爲結
晶性之塊。蒸氣之凝於二百十度至二百二十度者，爲黑色非晶性之粉末；加熱至三百六十度則變
爲灰色之結晶體。砷在空氣中燃燒，則成白色之氯化物；硫酸、硝酸亦能氯化之。

砷可從其氯化物中用還原法提出之，亦可將砷之硫化物加熱蒸發而得之。以公式示其反應
如次：



第二節 硼

產源 硼 (boron, B) 自然界中無游離狀之產品，火山地方自罅裂噴出之氣體中，常含硼酸。

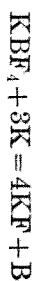
其鹽類之最普通者爲硼砂及其鈣鹽 ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$) 複鹽 ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$) 等數

種。

性質及製造 硼為帶暗棕色之非晶性固體，但若熔於鈷中，則冷後即成結晶體。硼在高溫下亦能揮發，故其酸性雖弱，能在高溫度中發生化合作用。所以氟化硼與硫酸鉀共熱後，即生硼酸鉀與氟化硫：



硼亦可自其氟化物、氟化物、或硼氟化鉀等，以鉀或鈉還原而提出之。公式如下：



第三節 碳

產源 碳(carbon, C)為地球上分布最廣之原質，自然界中有游離狀碳產生，如金剛石、石墨、

及煤等均是。空氣中亦有碳之氯化物。在動植物之組織中，碳為重要之成分。故其分布實普及動植物界者也。茲分述如次：

(一) 金剛石 金剛石為自然界中產出之最純碳質，為無色透明之結晶體，極硬而脆，其大者可為裝飾品，其黑色之小晶，則作為研磨劑。近時有摩亞遜(Moissan)氏，自不純之木炭，用人工製成金剛石，以用於工業。

(二) 石墨 石墨為結晶性之碳，色灰黑，軟而有光，為電與熱之良導體，抗化學作用之性甚大，故常用以作電極及耐火原料。因其軟而柔滑，故又常用作機械之減磨劑及製造鉛筆之原料。近時石墨已可用非晶性之煤或木炭在電爐中製成之。

(三) 煤 煤為非晶性之碳，地球上之產量至豐，其來源為地質時代之古植物，埋沒於地下，於高壓下變化而成。故由其埋沒之年代及變化之程度而異其質。碳化程度愈高，則含氫、氮、氧愈少，易言之，即揮發性物質愈減而固定碳愈增。反是，程度低者固定碳少而揮發性質甚多。由此碳化之程度，煤可分為二大類：一種固定碳之成分甚高，燃之不起長焰者為無煙煤(anthracite)，亦曰硬

煤，因其質甚硬而脆也；他種燃之起長焰者稱爲煙煤 (bituminous coal)。煤在工業上爲重要之燃料，亦爲重要之還原劑。

性質及製造 碳之性質隨其形體而異，結晶體皆不易氟化，如金剛石在空氣中，須熱至七百度至九百度時始能發火燃燒，石墨亦須至六百度至七百度方能燃燒，而其他非晶性碳之燃燒發火點，則遠遜於此。碳氟化後變成二氟化碳氣體。但若氟化不完全，則生一氟化碳。二者對於化學藥品之抵抗力皆極強。

植物之纖維爲碳、氫、氧之化合物。若將其所含之氫、氧蒸出，則餘碳質。故碳可自植物質之碳化而製成之。此種製造法名曰燒碳。燒碳之術，由來已久。方法甚多，大別之可分爲二。一則任空氣流入，卽以一部分之木材爲燒料，由其所生之熱，使其餘部碳化者，是爲舊法；其分解所生之氣體，皆放散於空氣中。一則以木材置於密閉器內，另以燃料自器外加熱而使其分解碳化者，是爲新法；可凝集所發生之氣體，而得多數有用之副產物。木炭爲粗鬆之非晶性體，含氣泡極多，故其比重祇 0.1 左右，能浮於水。然一經抽去其氣體，比重卽增至 1.5 左右，而沉於水底矣。木炭除用爲燃料及還

原劑外，爲多種精製工程所必需，因其能吸收色素及各種氣體之故也。

動物纖維中之蛋白質，含有多量之碳，故動物質亦能碳化。獸骨之主要成分爲磷酸鈣，故其碳化物含碳甚低，不過百分之十而已。然骨經燒後成爲多孔體，碳質即附着於多孔性之磷酸鈣上，更增其多孔性，故其吸收氣體及色素之力甚強，廣用於多種精製工程中。

第四節 氫、溴、碘及氟

產源 氫 (chlorine, Cl) 在自然界中皆爲化合物。海水中含有其鈉鹽。而陸地上之岩鹽層中含其鎂、鉀鹽者亦多。動植物體中亦常有之，特其量甚微。

溴 (bromine, Br) 亦無游離狀之產品，其化合物之最常見者爲溴化鉀、溴化鈉等。海水及海草中含有微量，德國之岩鹽層中亦有之，尤以溴化鎂爲多。

碘 (iodine, I) 亦爲化合物而存在，其中最多者爲鉀、鈉、鎂之化合物及碘酸鹽。海水中含有微量，而海草中則含量甚豐，故爲製碘之原料。智利之硝酸鈉層中含碘甚多，今已爲製碘之主要原料。

矣。

氟 (Fluorine, F) 亦無游離狀之產品。最多見之化合物為氟化鈣，普通稱為螢石。冰晶石及某種磷灰石中亦含有之。

性質 此四原質之化學性質甚為相似，其功能逐層遞減，由強而弱之次序為氟、氯、溴、碘。單體之氟、氯，在常溫下為氣體，溴為液體，而碘則為固體。茲分述於次：

氟為現時所知原質中之化合力最強者，為淡黃色之氣體，但量少則幾若無色，具強刺激性之特臭。然此臭氣之是否為氟所固有，尙未確切斷定。蓋氟觸及鼻腔，與其中水分相遇，一方面變成氟化氫，同時發生臭氟之故也。氟之化合力極強，金屬皆受其侵蝕，雖鉑及金於微溫中亦受作用。有機物與氟化合時，作用極烈而至發火。

氯為黃綠色之氣體，具窒息之臭氣，性甚毒，足致人於死。氯之化合力甚強，多數之金屬在常溫下均受其作用，但在絕對乾燥時，可與鈉共存而不起作用；具強漂白力，此因其與氫之化合力極強，能奪取色素中之氫，使色素破壞之故。然絕對乾燥之氯，則無此作用。氯易溶於水，其溶液名氯水，不

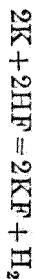
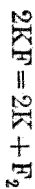
能久貯，久則漸與水化合，發生氫與鹽酸溶液。在常壓下，液化發生於攝氏零下三十四度，為金黃色之液體，毫無綠色之微跡。氫之化合力弱於氟，故若以氟通入氫之化合物，則氫游離而出。

溴為深紅色之非金屬原質，為在常溫下唯一之液體原質，沸於攝氏五十九度。然即在常溫下亦能揮發為棕紅色之氣體，於零下七度凝為結晶體。具刺激性之臭氣，尤能損目，易溶於水，其溶液稱為溴水，具漂白力，其作用與氫同，亦能自有機物中奪其氫氣。溴之化合力弱於氫，故以氫通入溴化物中，溴即游離而出。

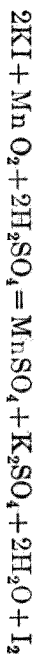
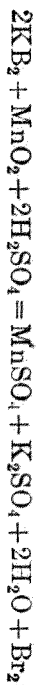
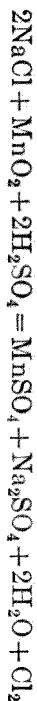
碘為黑色之片狀結晶體，具光澤似石墨，熔於攝氏一百七度，發紫色之氣體。碘即在常溫下亦揮發而昇華於附近，具不快之臭氣，微溶於水，而能溶於醇，二硫化碳及碘化鉀中，與澱粉相遇，即變藍色。此項作用，甚為顯著，可以檢知微量澱粉或碘之存在。碘之化學作用頗似溴、氫，而其化合力則較弱，故以溴通入碘化物中，碘即游離而出。

製造 此四原質之性質既相似，故其製造法亦略同。唯氟之化合力極強，普通方法不能使之游離，僅可用電解法製造之。法以氟化鉀溶於氟氫酸中，而通入電流，氟即於陽極處發出，游離之鉀

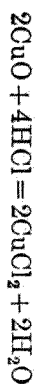
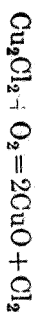
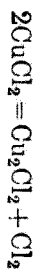
與氟化氫起作用，在陰極放出氫氣。公式如下：



氟及溴亦可用電解法製造。氟為電解製鹼法中之副產物。電解造溴法亦見用於實際，原料為自岩鹽層所得之殘液，其中含有多量之氟化物；電解時溴先分出，在適當狀況下，得完全提出之。若以硫酸及二氯化錳處理氟化物、溴化物及碘化物，氟、溴、碘即游離而出。公式如下：

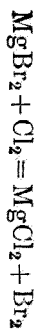


現在氟氣工業中之衛爾登製造法 (Weldon's process) 即應用上式原理，而以石灰加入母液中，以收回其所用之錳。又有迭康製造法 (DeCon's process) 則以氟化銅為接觸劑，原料為空氣中之氟與鹽酸。其化學反應如下：



其法以磚浸於氫化銅溶液中，待其飽滿然後乾而用之。作用始於二百五十度，至四百度時為最高。反應進行之程度，視接觸劑之面積而異。若不繼之以鹽酸，則接觸劑失效甚速。因是之故，此法不敵衛爾登法，又因利用空氣為氫化劑，其所得之氫甚為稀薄，欲以之製造漂白粉，須用特別之裝置，此為其缺點耳。

若將氫通入溴之化合物，溴即游離而出。工業上製溴之原料為岩鹽層之鉀鹽母液，其中含氫化鎂及溴化鎂，故以硫酸及二氯化錳加入時，氫化鎂即分解而生氫，溴化鎂即為此氫所分解，溴乃凝於製器中。今以式示其化學反應如左：

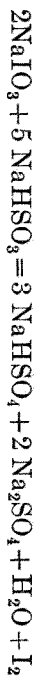


此母液生氫法，近多廢棄不用。新法在別器中製成氫，注母液於一塔中使起變化。母液自塔上落下，氫則自塔下上升。所游離之溴，冷凝後集於一管中。粗製之溴，常含有少量之氫。

工業中造碘之原料在昔爲海藻，今則幾完全用智利硝石之母液。茲分述之。

(一) 海藻 先燃海藻爲黑灰，燃時溫度不宜過高，過高則草熔而失其多孔性，碘之浸出不能完全。將此燒成之灰浸於水中而蒸發之，於是溶解度稍小之物質，即先後結晶以出。取其殘存之母液，加入硫酸，使溴化物，碘化物皆轉爲硫酸鹽，溴及碘轉爲溴化氫及碘化氫，然後加入二氯化錳而蒸之，碘即集於凝縮器中。

(二) 硝酸鈉母液 智利硝石之母液中，約含二%之碘酸鈉，若以硫酸鈉加入此母液中，碘即分解而出，下澱於液體中，集而洗之，再置於鐵釜中昇華，使之純潔。反應公式如下：



另法以二氯化硫鼓入母液中，使碘酸鈉變爲碘化鈉，再以氫氣鼓入，碘即游離而出。

第五節 氫

產源 自然界中雖有游離狀之氫 (Hydrogen, H)，其量甚微；至其與氫化合物所成之水，則分布極廣。

性質 氫爲無色無臭之氣體，比重甚小，爲既知物質中之最輕者。氫能燃燒於空氣中，焰無色而溫度甚高，在近代工業中應用甚廣。氫之化學性質甚弱，不能維持生命，故雖無毒，動物入其中即窒息而死。氫能液化，其臨界溫度爲零下二百三十八度。液化氫爲無色液體，澄清如水。

製造 氫以前在工業中無甚用途，今則不然，故工業製法甚爲發達。其中普通方法如下：

(一) 以鋅片浸於硫酸銅溶液中，銅即沉澱於鋅上，以此被銅之鋅置於沸水中，水即分解，氫與鋅合爲氫化鋅，氫則游離而出。

(二) 以水蒸汽通過灼熱之鐵（九百度）上，水即分解，氫與鐵合爲氫化鐵，氫即游離而出。

(三) 以鋅或鐵溶於稀酸中即生氫。

(四) 以鋅粉加入沸騰之氫氯化鈉溶液中，則生鋅酸鈉與氫。

(五) 氫亦可用電解法製造。用氫化鈉或氫化鉀製造氫氯化鈉或氫氯化鉀時，氫與氫均爲其重要之副產物。或可用特別之電池，將水分解成氫氫二原質。然耗電甚巨，非於電力價廉之地，不能行之。

(六) 煤氣或水煤氣等，除去其所含之二氯化碳及一氯化碳後，亦得氫氣。

第六節 氫

產源 氫 (nitrogen, N) 廣布於地球上，空氣中游離之氫約占容積之五分之四。各種硝酸鹽中均有之。氫爲組成蛋白質之要素，廣布於動植物體中，動植物腐敗後常發生氫氣，仍回入空氣中。

性質及製造 氫爲無色無臭之氣體，不能燃燒，亦不能維持燃燒。氫雖無毒，因不能維持呼吸，故動物入其中即致窒死。氫之化學性甚呆，只能與少數之原質直接化合，且亦甚難。在高熱之電弧中，始能與氫化合。氫能液化，其臨界溫度爲零下百四十九度。

氫之製造可用空氣爲原料，祇須去其所含之氮即得。其法以純潔之空氣，通過赤熱之銅，氮即與銅化合而餘氫；更使之通過氫氰化鉀之溶液，以吸收其所含之二氯化碳；再通過硫酸液以除去其所含之水蒸氣，即得純潔之氫。近時空氣液化法盛行以後，氫可自液化空氣中提出。昔日吾人視智利硝石礦爲製造氫之唯一大源，但其量有限，自此空中固定氫氣法發明後，近日研究日益進步，已實現爲工業規模之製造矣。

第七節 氮

產源 氮 (oxygen, O) 之存於地球上者爲量絕大，在空氣中氮約占全容積之五分之一；地殼之成分中，過半重量爲氮質；水爲氫氮所組成，其中氮占九分之八；動植物之組織成分中，氮爲重要原質。

性質 氮爲無色無味之氣體，微溶於水，能液化，其臨界溫度爲零下 118.8° 度，液化氮爲藍色之液體。氮之化合力甚強，能與多數之原質化合，使之氮化。多數化學現象之起因於空氣者，實

特空氣中之氮。性能燃燒，爲維持動植物生命之最要原質；然純粹乾燥之氮，作用甚鈍，須加微量之水分，始現作用。純粹乾燥之氮，人少吸無害，久吸能起中毒現象。

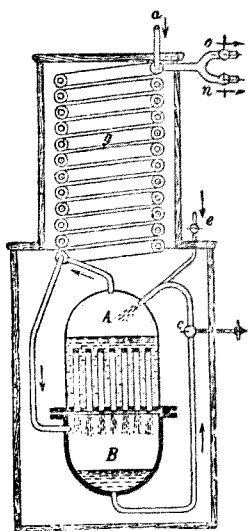
製造 氮廣存於空氣中及水中，故吾人之製造原料亦因此分爲二種。茲分述如次：

(一) 以空氣爲原料 空氣爲氮、氫及其他氣體之混合物，其分離頗屬不易，有化學方法及液化法二種。

在化學方法中，吾人用一氯化鉍爲攝取氮之媒介。蓋一氯化鉍在攝氏五百五十度時能自空氣中攝氮而成二氯化鉍。二氯化鉍熱至七百度即分解而發生氮氣，故可利用此溫度之變化，而使其循環爲連續之工程。一氯化鉍本無與於最後生成物，似可久用。然實際上則一氯化鉍漸變爲玻璃狀而失效用，在往時不過能連續用至十次或十二次耳。其後根多羅(Gordolo)氏利用一氯化鉍在不同壓力中變化之原理，而創新法，遂能使溫度一定，而延長間接材料之有效期間。此蓋因在五百度之一氯化鉍，若加高壓，能自空氣中吸取其氮成二氯化鉍，而二氯化鉍在同溫度之減壓下，即分解而發出氮氣。故由一抽氣機之作用，即可繼續其循環工程，而得多量之氮。

液化法先使空氣液化，再自液化空氣中提出氮質。製成液化空氣之第一人為林得 (C. Linde)，蓋利用氣體膨脹吸熱以自降冷之原理。空氣經過降冷器後，以二百氣壓送入冷凝器之曲管中，出管至一廣室，其中祇有二十氣壓，空氣至此急行膨脹，溫度驟降。降冷之空氣，復沿管外之套管以上升，使其溫度益為降低。膨脹後之空氣，復引入壓力機中以增加其氣壓，出而經過降冷器，然後回入曲管，由此循環。空氣之溫度漸降，終則成液而滴聚於冷凝器內，可以收集之。壓縮之液化空氣為氮氫之混合物，其成分略如空氣。在蒸發時氮氫之沸點不同，高者先為氣體，於是氣與液異其成分。氫之沸點為零下百九十五度，而氮則為零下百八十二度，二者相差十三度，吾人即利用此相差以分離之。

第一圖表示林得氏之分蒸裝置。A 為液化空氣之貯器，上通於逆流管 g。蒸發時最初氫自 n 管中放出，待其殘液中含有一定量之氫時，即閉 n 而開 o 管，以集於別室。

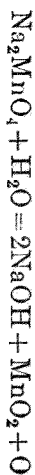


第一圖

自c管送高壓空氣入B，經過逆流冷凝器後而液化，以集於B中。B中之液化空氣，以壓力上升於A，同時自C流入液化空氣以供蒸發。

(二) 以水為原料 以二氯化錳與氫氰化鈉共熱於空氣中，即得錳酸鈉，碎為粒狀而置於蒸汽中，熱至四百五十度，即起反應，發生氫氣。

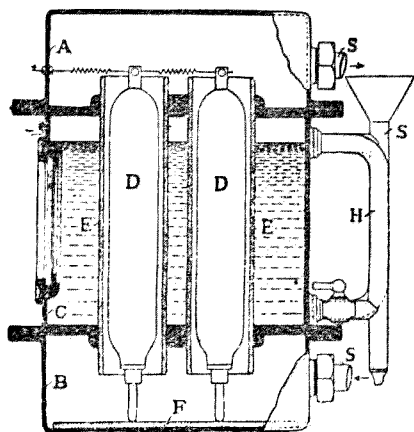
俟其作用完成後，再於空氣中熱之，則復得錳酸鈉，故此亦循環法也。公式如下：



水之成分為氫與氧，故電解之即可得此二種氣體。然此法耗費極大，非於電力低廉之處，不能為大規模之製造。在實驗室中作小規模製造時，吾人可以氯化物為原料，即在氫酸鉀中加二氯化錳少許，而加熱至二百四十度左右，即得氫質。然用此法所得之氫，常含少量之氧，須用氫氰化鉀洗而用之。

臭氧 臭氧 (Ozone) 為氧之原子所成，所以異於氧者，其分子為三原子所組成。臭氧為無色氣體，具特臭，在常溫下甚為安定，然與有機體及能氯化之物質相遇，即行分解。若熱至二百六十度，

亦即分解。具極強之氟化力，故對於有機色素，有強漂白力，能氟化多數之金屬，微溶於水，液化於零下二八·五度，為藍色液體，沸於零下一一九度。工業中用無聲放電法製之，其裝置如第二圖。D為鋁製之圓筒，筒之周圍有玻管E，C內充以水，F為絕緣物，使與箱絕緣。空氣自下方之S入，臭氟自上方之S出。通入之電以直流為宜，電壓約八百弗打；在此高電壓中，D與E間遂有無聲之青色放電；空氣通過其間，即變成臭氟。此變化之理由，殊不甚明，殆由放電之短電波，使氟之分子化為離子，迨離子再結合之際，三原子集合成為臭氟。送入之空氣以高壓者為宜，可以增加其生產額，又須乾燥。C內充以冷水，以降低空氣之溫度。通入之空氣，雖愈冷愈佳。然以攝氏零度為最適宜。若溫度在零度以下，則生產雖高，在經濟上得不償失。



第二圖

臭氣之用途甚廣，如去臭、淨水、漂油、及纖維之漂白、油漆之催乾、冷藏釀造之殺菌等，皆應用之。

第八節 磷

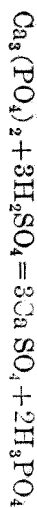
產源 磷 (phosphorus, P) 在自然界中無游離狀產出，而其與金屬結合之磷酸鹽，則為量甚多。土壤中含有磷酸鈣，其與植物之關係極大。土壤中無磷則植物不能生長。動物中之磷質，大半得之植物，其骨骼與排泄物中皆含磷質。磷酸鈣為骨骼之主要成分，其中除少數有機體外，磷占百分之六十。

性質 磷為無色無臭之蠟狀固體，初製成時即置於暗所，則為無色透明體，但不久即生不透明之白色薄膜；曝於日光中即變黃色，終至棕色，或全體皆帶黑色。其熔點在水中為四十三度，在密閉器中則為三十度，在常溫下亦能揮發。磷在空氣中極易發火，發火點僅三十四度，故須貯於水中，以杜絕空氣。磷不溶於水，而能溶於二硫化碳及醇、醚、烄、松節油及橄欖油中。磷在暗所與潤濕之空氣相遇時，即生淡綠之光，同時發生白煙，作蒜臭，此白煙即磷之氯化物也。磷之發火固由氯化，然在

攝氏零度以下，於空氣中即不發光；於純粹之氯中，溫度在十五度以下即不發光；而在壓縮空氣中，光即停止；蓋磷之發光，與所生成之臭氯頗有關係。故若空氣中含有少許之醚、松節油等，足以破壞臭氯者，磷之發光即行中止。磷性極毒，雖少量足致人於死；又因發火點低，人手與之接觸，能使其燃燒，每易灼傷，不可不慎。

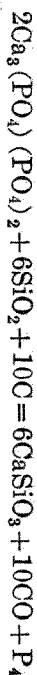
黃磷在密閉器中熱至二百四十度至二百五十度時，即變赤磷。赤磷為絳紅色之粉末，無臭無味，在暗所不能發光，且無毒，不能溶於二硫化碳及前述各溶劑中。赤磷在空氣中氯化甚緩，其發火點甚高，在二百四十度以下不能發火，故廣用為製造火柴之原料。

製造 磷之製造，往昔均用骨為原料，去其脂肪及骨膠後，燒之使成骨灰，因其主要成分為磷酸鈣，故加入硫酸使之分解，即得磷酸。反應式如下：



將此溶液熬成濃漿狀，而加入鋸屑或炭粉，煨之使焦。取此焦黑之塊，熱至白熱，磷即蒸溜而出。粗製之磷帶赤色或黑色，乃使其溶於水中，加硫酸及氫化鉀，使不純物質氯化，即得純良之磷。

近時多用電爐製磷，卽以二氯化矽及碳質於高熱下使磷酸鈣還原而得。將所得之磷，蒸發而冷凝之，卽成。其反應如下式：



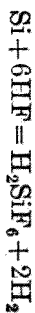
以黃磷置於陶器中，再密閉於鐵釜中，熱至二百五十度，約八日間卽變爲赤磷。俟其變化完成以後，冷而出之。然其溫度不能熱過二百六十度，過此溫度，生成之赤磷復變爲黃磷。如此製成之赤磷，通常常含少量黃磷。沸以氫氯化鈉，溶於氫化鉀溶液中而利用其比重之不同，均可分離之。

第九節 矽

產源 矽 (silicon, Si) 在自然界中雖無游離狀之產出，其化合物則甚多；地球上最豐富之原質，除氮外，矽居第二。其與氮之化合物通常稱爲矽石者，尤爲豐富，沙燧石、水晶、石英及玉等皆成於此。其與金屬原質所成之鹽類，則爲岩石及土壤之主要成分。

性質 矽由其生成方法之不同，有兩種異性體。一爲棕黑色之粉末，熱於空氣中卽氯化而變

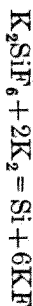
爲二氧化矽，爲非揮發性之物質，同時成薄膜被於外面，故氯化不能完全。不溶於水，亦不溶於各種酸中，唯能溶於氟氫酸中，發生氫及矽氟氫酸。



亦能溶於氟氯化鉀中而得矽酸鉀。

他種爲灰色針狀之結晶體，硬度甚高，可刻玻璃，不能氯化，不溶於水，亦不溶於酸，唯能溶於硝酸與氟氫酸之混合酸中。

製造 將矽氟化鉀與鉀共熱，即起還原作用，使矽氟化鉀中之矽解放而出。公式如下：



取燒得之塊浸於水中，則氟化鉀溶而餘矽，爲非結晶體。若將氟矽化鉀三分、鈉一分、鋅四分，共熱於坩堝中，取其燒成之物，先溶去其剩餘之鋅，傾瀉後以酸溶之，而以四氫化矽之蒸氣通入，即得針狀結晶之矽。

第十節 硫

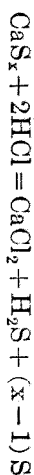
產源 硫 (sulphur, S) 多以游離狀產於火山地方，意大利及西西里產額甚豐，爲供給歐洲之大源。他如日本、中國、印度、美國亦有多量之產出。自然界中產出之硫分爲二種，一爲火山噴出之硫化氫，與其氯化而成之氯化硫互相化合而成者，一爲硫酸鹽之分解所成者。故一則產於火山地，一則常與石膏同存。硫與他種原質化合而成之硫化物爲量甚大，如銅、鐵、鉛、鋅、銻等之硫化物，爲工業中鍊取金屬或製造二氯化硫之重要原料。硫酸鹽之存在亦甚多，如硫酸鈣、硫酸鋇、硫酸鎂等均常見之化合物也。

性質 硫爲淡黃色結晶體，質硬而脆，不溶於水，易溶於二硫化碳、松節油及燐中。熔於攝氏一四、五度，成淡黃色之液體；溫度加高，則變爲黑色稠厚之半流動體，不能自器內注出；再升其溫度，復轉爲液，沸於四四八度，爲淡黃色之蒸氣。熔解之硫注於冷水中，即凝成彈性之固體。

製造 自然產生之硫，常雜砂石。往昔之製法，即使硫熔而流出，以與沙石分離。所用之竈具斜

底，堆入鑛石，卽以一部分之硫爲燃料，以熔其餘部分，待其集於底部而取之。此法損失甚大，約三分之一硫質，耗於燃燒之中。近時利用高壓下之過熱水，以熔取地下之硫，其法以鐵管鑽入地下，有如岩鹽之採掘，而以百磅壓力之過熱水灌入，硫因之溶解。但硫重而水輕，不易取出，乃以壓縮空氣鼓入，將液體攪成乳狀而抽出。抽出之硫，貯於大水池中，任其沉澱，凝爲巨塊，卽將碎成之小塊運入市場。用此法所得之硫，雖不精製，品質甚純。

硫之提煉常用蒸溜法。熱硫至沸使成蒸氣，而導入一磚室中。蒸氣卽凝於室壁及室底，爲微小之結晶，在市場上稱曰硫華 (Flowers of sulphur)。磚室漸熱，硫華熔解爲液體，而集於室底，由此流出，入於木型中，鑄爲棒狀，稱爲硫棒 (roll sulphur)。其礦爲粉末者稱爲硫粉 (flour sulphur)。其中一種由沉澱法製得者稱爲沉澱硫 (precipitated sulphur 或 lac sulphur)，法以硫華與石灰乳共沸，硫卽與之化合而成多硫化鈣，加入鹽酸，硫卽凝出爲淡黃色之粉末。



第二章 非金屬化合物

第一節 氯化物

砷之氯化物 三氯化二砷 (As_2O_3) 爲白色粉末，一稱爲砒，俗稱砒霜，加熱不溶解而昇華，能溶於水，略具酸性，性極毒， 0.06 克即足致人於死。氯化砷爲煉礦時之副產物，爲含砷之礦物，煨時揮發與空氣之氯化合成。砒霜冷凝後，用昇華法使其純潔。在壓力下所凝得者爲玻璃狀，故或稱爲玻璃砒 (arsenic glass)，仍碎爲粉狀以入市場。

碳之氯化物 二氯化碳 (CO_2) 爲無色無臭之氣體，存於自然界，空氣中約含萬分之三。天然礦泉中亦常有之。含碳物之氯化及動物之呼吸，皆發生二氯化碳。二氯化碳無氯化力，故不能維持燃燒與呼吸，動物入其中即窒息而死。能溶於水，爲一種弱酸，名曰碳酸 (carbonic acid)。燃燒時

所發生二氯化碳，往昔視同廢氣，今則不然，其用途極廣，工業中多大規模製造之。二氯化碳之來源，可分四項：

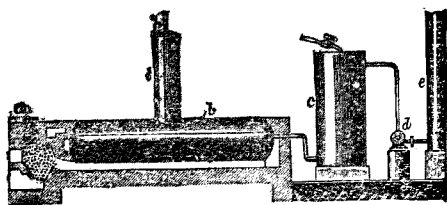
- (一) 自礦泉中取得者；
- (二) 自碳酸鹽中分解而得者；
- (三) 發酵時所生者；
- (四) 碳之氟化而成者。

此四者爲今日供給二氯化碳之來源。索爾未製鹼法中所需之二氯化碳，即仰給於石灰之製造（參閱鹼之製造）。今僅述自焦煤製造二氯化碳之法。第三圖示其裝置之概略，a 爲焦煤爐；b 中貯碳酸氫鈉之溶液；c 爲洗滌器，中置石灰，而以冷水自上滴下，以除去其所含之硫；d 爲風扇；e 爲吸收塔，中有碳酸鈉溶液，以吸收所生之二氯化碳，使變爲碳酸氫鈉。二氯化碳即自此碳酸氫鈉中提出之。其所以必經此吸收之工程者，因燃燒所需之氧，取給於空氣，而空氣中含有多量之氧，故其燒成之氣體中，二氯化碳之含量不能超過百分之十六至十八（容量），非經過吸收不能與氧

分離也。二氯化碳極易液化，於攝氏零下五度時約三一·八氣壓，即可使之液化。液化方法之原理，一如空氣（詳見氮節）。二氯化碳在工業上之用途日廣，市場上有液化二氯化碳，貯於鐵器之中。

氫之氯化物 水之成分為氫二氧一，故為氫之氯化物之一，廣存於自然，不視為藥品，今亦從略。茲述二氯化二氫（ H_2O_2 ）。二氯化二氫在自然界中產生甚少，雨水及雪中含有微量，為透明之稠厚液體，無色而具苦味，極易分解為水及氧。金屬粉末能促其分解，粒子愈小，則其促進之作用愈強。二氯化二氫為極強之氯化劑，因在分解時解放一分子之氧，故具強氯化力，對於多數之有機物皆能氯化，能破壞色素，故常用作褪色漂白劑。

矽之氯化物 矽之氯化物，廣播於自然界，其純粹而結晶者為六角柱狀結晶體，稱為水晶，無色透明。石英、砂等成分與之相同，特純度各有不同耳。非晶性之二氯化矽（ SiCl_4 ），產於自然者透明如玻璃狀，人造者為白粉末，於氫氟焰之高溫下，熔為透明玻璃狀，可抽成絲，亦能作器皿。膨脹率小，



第三圖

經驟冷驟熱不易破碎，故常以代玻璃之用。二氯化矽不溶於水及酸，惟能溶於氫氟酸及鹼中，以碳酸鈉與二氯化矽共熔，即得矽酸鈉。

二氯化矽之抗熱及抗酸性均強，故常用為製造耐酸物及耐火物之原料，但其最大之用途為製造玻璃。其非晶性者稱為矽土 (Kiesel-guhr)，多孔，常用作吸收劑，為製造甘油炸藥之必須材料。

第二節 硫化物

砷之硫化物 產於自然界者共有兩種，其中最常見者為三硫化二砷 (As_2S_3)，名曰雄黃 (orpiment)。雄黃為深黃色之固體，然於空氣中則氯化為砒霜及二氯化硫。若杜絕空氣而加熱，則不起變化，祇揮發而昇華。亦可用砷粉與硫黃按照其分子式中之比例混合，共熱而製成之。他種為二硫化二砷 (As_2S_5)，亦產於自然界，名曰鷄冠石 (mineral realgar)，亦稱雌黃，為紅色之堅硬固體，氯化則為二氯化硫及砒霜，一如雄黃。以砷鐵礦與硫化鐵共熱而蒸溜之，即可製成。

碳之硫化物 工業中重要者為二硫化碳 (CS_2)，為無色液體，純粹者具甜香，有似於醚。但商

場中之不純潔品多帶黃色，而具惡臭。二硫化碳之沸點甚低，為攝氏四十六度。在常溫下揮發亦盛，故宜貯於密閉之器，以防消散。其蒸氣甚毒，人吸之稍多即致致命。其發火點甚低，故處置宜慎，不可近火，以免燃燒。燃後變為二氯化硫及二氯化碳。二硫化碳微溶於水，而能溶於醇、醚、炔族之碳氫物及揮發油中，能溶解硫、碘、溴、膠皮、脂肪等物，故為重要溶劑之一。然因其易燃而多危險，工業中近多以他溶劑代之矣。

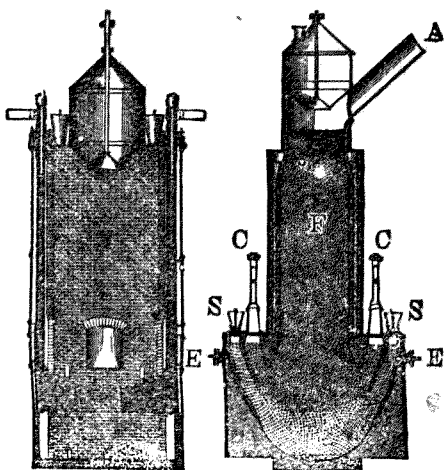
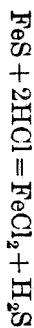
二硫化碳往昔在直立之鐵罐或陶罐內製造之。罐內實以木炭而以預熔於他器中之硫灌入之。硫之蒸氣上升，與紅熱之木炭起作用而為二硫化碳以上昇，自罐之一口導入凝縮器中而凝集之。由此所得之二硫化碳，用蒸溜法或他法提煉之，以去其中之不純物質。

自電爐發達以後，自外加熱之法遂廢，而代以電極在原料之貯器內直接加熱矣。第四圖示此種裝置之一種，名為泰勒電爐 (Taylor's furnace)。C C 為焦煤之入口；S S 為硫黃之入口；E E 為電極。以交流電通入爐內，因其電阻而生之高熱，使硫熔解，乃氣化而上昇於焦炭層 F，此處二者起化合作用而成二硫化碳，自 A 導入凝縮器中。

氫之硫化物 以硫化氫(H_2S)為最重要。

硫化氫為無色氣體，作腐卵臭，純粹之硫化氫具極強之毒性，吸入即起中毒症狀，即其稀薄之氣體，久吸亦致頭痛昏眩。甚溶於水在常溫下能溶其三倍容積，但不溶於沸水中。其水溶液為一種弱酸，與空氣遇即氧化而為二氯化硫及水，故硫化氫之水溶液，久置於空氣中則生混濁之沉澱物，即因氧化之故也。多數之金屬與此氣體相遇，即生硫化物之薄層，初為棕紅色，終則為黑色。金屬之鹽類溶液通入硫化氫後，即生硫化物之沉物，其色因金屬而異，故為分析化學中之重要藥品。

硫化氫在化學實驗室中，應用甚繁，其製法以鹽酸或硫酸分解硫化鐵即得。反應式如下：

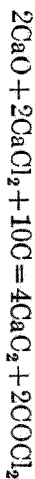


第 四 圖



第三節 氰化物、氟化物、溴化物、碘化物

碳之氰化物 四氰化碳(CCl_4)爲無色液體，對於強酸及強鹼之抵抗性極強，能溶解脂肪而無着火之虞，故用以代燭及二硫化碳等之用途，在近時爲重要溶劑之一。其製法爲以乾燥之氫與二硫化碳共入瓷管中，加熱即得。或以碘少許溶入二硫化碳中，而以氫通入之亦可。惟用此法，同時有少許之一氰化碳發生，可加石灰乳及碳酸鈉蒸溜而提淨之。近時則用石灰、氰化鈣、碳三者，在電爐內共熱，使其氣體通過焦煤而得。其反應式如下：



硫之氰化物 二氰化二硫(S_2Cl_2)爲淡黃色之發煙液體，具特臭，能損目，沸於攝氏百三十度，與水遇即分解而生鹽酸，二氯化二硫及硫。以乾氫通過熔解之硫，而沸至攝氏百三十度，二氫

化二硫即與硫共出，再用蒸溜法煉純之。二氟化二硫能溶於氟化碳、硫化碳及烴中，在有機物之製造中，用途甚廣。又因其能溶多量之硫，故常用於橡皮之硬化工程中。

氫之氟化物 氟化氫即鹽酸，詳萬有文庫工業小叢書之酸中。

氫之氟化物 氟化氫(HF)爲無色稠厚之液體，在空氣中發濃烟，沸於攝氏一九·五度，甚易溶於水，液呈酸性，常稱爲氟氫酸(hydrofluoric acid)。氟氫酸之合力極強，能腐蝕玻璃，故常用爲刻畫玻璃器皿之腐蝕劑。其製法以硫酸分解螢石，導其氣體入冷凝器凝集而得。普通之螢石中皆含矽，故所製之氟化氫常含硫酸、亞硫酸、鹽酸、砷、鐵、鉛、矽等雜質。

氫之溴化物 溴化氫(HBr)爲無色而帶刺激性之氣體，在空氣中發煙甚強，易溶於水，液呈酸性，常稱爲溴氫酸(hydrobromic acid)。溴氫酸與氟氫酸之主要不同點，從化學性質方面觀之，爲前者之較易氟化。故若在其液中通入氟氣，溴即分解而出。製法爲以溴化物爲原料，而以硫酸分解之。

氫之碘化物 碘化氫(HI)爲無色而帶刺激性之氣體，在空氣中發濃煙，易溶於水，液帶酸

性名爲碘氫酸 (hydroiodic acid)。在常壓下酸之最強成分爲五七·七%，其沸點爲百二十七度。製法爲以碘化物爲原料而以硫酸分解之。

第四節 矽化物

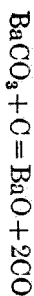
碳之矽化物 矽化碳 (CSi) 有時亦稱曰碳化矽 (silicon carbide)，爲無色透明結晶體，其不純者則帶綠色、棕色、或黑色。工業製造品泰半爲黑色，硬度極高，不受酸侵，即強酸如氟化氫亦不足以侵之。故用爲研磨劑。具耐火性，故亦爲耐火材料之一。工業的製造，始於阿克孫 (Acheson) 氏，其法爲以純矽爲原料，焦煤爲還原劑，於電爐之強熱中還原而成。其出品亦稱金剛矽 (carborundum)。

第三章 金屬化合物

第一節 氟化物

鋁之氟化物 氟化鋁 (Al_2O_3) 存於自然界中，其純者為無色透明結晶體，名曰剛玉，亦可用人工製造，則由其氫氟化物煨灼而得，為非晶性之粉末，色白而柔，不溶於水，唯溶於酸而成鋁鹽。然強熱以後，則抗酸性驟增，僅能溶於硫酸及鹽酸。若以氟化鋁與三氟化硼共熱，則硼與氟合為揮發性之物質，而得結晶之氟化鋁留存於器內。目今人造寶石盛行，皆應用此原理製造者也。

鋇之氟化物 氟化鋇 (BaO) 為白色之塊，能溶於水，成氫氟化鋇，其性質頗似石灰，能生強熱。若以碳酸鋇和焦煤或炭粉在高溫度中同熱，則起還原作用而得氟化鋇。



將硝酸鋇加高熱，氯化鋇即分解而出。工業的製法，多以天然之重土即硫酸鋇為原料，而與炭同熱於電爐中以還原之。

二氯化鋇 (BaO_2) 為白色之粉末，不溶於水，能溶於稀酸中，發生鋇鹽及二氯化二氧。若以濃硫酸分解之，則發生臭氯與氯。以多孔性之氯化鋇置於直立或斜立之圓筒中，加熱至五百度，以乾燥之空氣通入，氯化鋇即吸收氯而成二氯化鋇。多孔性之氯化鋇，昔日恒以硝酸鋇為製造之原料，今則以天然出產之硫酸鋇代之。造時加入碳粉，使其變為多孔體。粗製二氯化鋇為綠色或灰色之硬塊，精煉之法，為先將硬塊碎為粉末，加水使成粥狀，而以稀硫酸加入，雜質即沉澱而出。取去雜質後，再以氫氮鋇溶液加入，即得含水之二氯化鋇 ($\text{BaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) 為鱗狀結晶體，乾燥之則失去水分，而成無水之白色粉末。

鈣之氯化物 鈣之氯化物中最普通者為石灰，詳見拙著鹼中，茲不重贅。

將氯化鈣在空氣中加熱，不能使其吸收氯而成二氯化鈣 (CaO_2)。其製造普通由鈣鹽及過氯化物之複分解而得。或以石灰與二氯化二氧化合，亦得含水之二氯化鈣 ($\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)，為針

狀之小結晶體。

鉻之氟化物 三氟化鉻 (CrF_3) 亦名鉻酐 (chromic anhydride) 爲紅色針狀結晶體，熔於攝氏百九十二度至二百五十度，易溶於水，具強氟化力，與有機物相遇，卽行氟化，以之加入醇中，卽氟化而發火。若以之加入稀薄之醇中，則氟化而爲醋酸，自身則還原爲三氟化二鉻 (Cr_2O_3)。以濃硫酸加入重鉻酸鉀，亦得三氟化鉻。

銅之氟化物 銅之氟化物有二。紅色之氟化二銅 (Cu_2O)，產於自然，稱爲紅銅礦。他種爲氟化銅 (CuF_2)，爲黑色之粉末，在空氣中能吸收水分，熱之則先凝結而後熔融，發生氟氣，一部分變爲氟化二銅，故爲氟化劑。氟化銅與有機物相遇，能起氟化作用，使有機物中之碳氫變爲水及二氟化碳，故常用於分析術中。

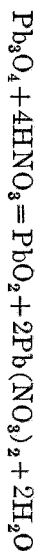
鐵之氟化物 一氟化鐵 (Fe_2O_3) 爲黑色粉末，通常在空氣中生成者爲三氟化二鐵 (Fe_2O_3)，作紅色，俗稱曰鐵銹。亦有人工製造者，用作紅色之顏料。

鉛之氟化物 鉛之氟化物共有三種，分述如下：

一 氯化鉛 (PbO) 爲赤黃色之結晶粉末，在市場常稱爲密陀僧 (litharge)。其另一種黃色之非晶性粉末，則稱爲金密陀 (massicot)。兩者成分相同，因製造時溫度之不同，故呈異態。在低溫度中氯化者，結果得黃色之非晶性粉末。若熱而熔之，任其徐冷，則得赤色之結晶性粉末。在工業中，前者多用硝酸鉛或碳酸鉛加熱以製之；或以空氣通入赤熱之鉛，使其表面氯化，時時刮取而得；後者爲自鉛中取銀所得之副產物，熔融而通入熱空氣後，初爲灰黑，冷即現赤黃色。

四 氯化二鉛 (Pb₂O₃) 亦稱爲鉛丹 (red lead)，爲紅色之粉末，以鉛白或密陀僧強熱於空氣中而得。加熱之時間愈久，則其色澤愈深，繼則爲紫色，終則成黑色。

一 氯化鉛 (PbO₂) 爲棕色粉末，強熱後發生氯氣，其氯化力甚強。若以硫華與之共研於鉢中，即自然發火。以硝酸或其他氯化劑氯化鉛丹，即得二氯化鉛。反應式如下：



鎂之氯化物 氯化鎂 (MgO) 產於自然界者爲結晶體；人工製造者爲非晶性之粉末。熔點甚高，達攝氏二千度，故爲極強之耐火材料。其製造以碳酸鎂加熱而得，常稱爲煨製氯化鎂 (calcined

magnesia)。

錳之氯化物 二氯化錳 ($MnCl_2$) 爲黑色粉末，其產於自然界者作黑色之塊狀，爲重要錳礦之一。二氯化錳熱於空氣中，則失其一部分之氯，而爲三四氯化物。能溶於酸，成錳酸鹽，爲製錳酸鹽、氫、氯等之原料。

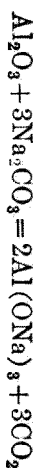
銻之氯化物 以金屬銻熱於空氣中，即得紅色之氯化物 (Hg_2Cl_2)。工業上以銻與硝酸銻共熱而製之，爲紅色之結晶性粉末，熱則轉黑，冷則復原，有時稱爲赤降銻。

鈉之氯化物 二氯化二鈉 (Na_2O_2) 爲黃色粉末，其純粹者不吸收水分，然吸收二氯化碳，漸變爲白色。製品之爲白色者，則因含有碳酸鈉及氫氯化鈉，故於空氣中有潮解性，能溶於水。在常溫下即分解爲氫氯化鈉與氯。如緩緩加入冷水或冷稀酸中，即生二氯化二氫。然在冰水中則不分解，而得含水二氯化二鈉 ($Na_2O_2 \cdot 2SH_2O$)，爲白色之小結晶體。因其能發生氯氣，故爲極強之氯化劑，具漂白作用。若以金屬之鈉，熱於無水分及二氯化碳之空氣中，約至三百度，即氯化而生二氯化二鈉。

鋅之氟化物 氟化鋅 (ZnF₂) 爲白色粉末，一稱鋅華，爲顏料之一。因其在空氣中不漸轉黑，異於碳酸鉛，故用途較廣，常稱爲鋅白 (zinc white)。不溶於水而溶於酸。將鋅鏤或鋅加熱，使蒸發成爲氣體，使之與空氣接觸，即燃爲氟化鋅，亦廣用於橡皮製造業中。

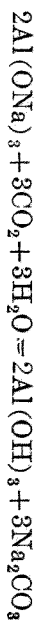
第二節 氫氟化物

鋁之氫氟化物 鋁之氫氟化物存於自然界者爲鐵礬土 (bauxite)，爲一種重要之材料。因其含鐵，故恆作紅色。人工製造法，用鹼金屬之氫氟化物，加於鋁鹽溶液，即生氫氟化鋁 (Al(OH)₃)，爲膠狀之沉澱物。大規模之製造，則以天產之鐵礬爲原料，加入碳酸鈉而於反射爐中加高熱，即得帶綠色之塊。以水浸之，鋁則爲鋁酸鈉而入於溶液，鐵及其他雜質，則存於殘渣中。以方程式示其反應如下：



將水溶液久置於空氣中，氫氟化鉛即漸次澱出。然極不完全，可以新生之氫氟化鋁以促進之，

或以二氯化碳鼓入，使其飽和。鋁酸鈉即分解澱出。反應式如下：



從濃厚液中所澱出之氫氟化鋁，爲結晶體，含有三分子之水，可以洗濯使淨。但在普通狀態下所得之膠狀物，則不能水洗。

鋇之氫氟化物 以氟化鋇溶於水中，即得氫氟化鋇 ($\text{Ba}(\text{OH})_2$)。其結晶含有八分子之水，強熱則分解。然在工業中，則用硫酸鹽爲製造之原料。其法先以碳質使硫酸鋇還原，成硫化物；以此硫化物熱於二氯化碳之氣流中，即轉爲碳酸鹽。再取此碳酸鹽於過熱蒸汽中加熱，即變爲氫氟化鋇。反應式如下：



第三節 硫化物

銻之硫化物 硫化銻(Hgs)之天然產品，我國稱爲辰砂，蓋以產於湖南之辰州而得名。辰砂作深紅色，爲貴重顏料之一。硫化銻可由兩種方法製得。以硫化氫自其銻鹽沉澱而得者，爲黑色之非晶性粉末。若加熱使其昇華，即轉爲結晶性而變紅色。他法以銻與硫混合而強熱之，即得黑色之硫化物，昇華後轉爲紅色。吾國所謂銀硃，即人造之硫化銻也。

鈉之硫化物 硫化鈉(Na_2S)爲灰色之塊狀，爲路布蘭製鹼法及自硫酸鋇製造鋇鹽時之副產物。用以染色及製造染料，皮革之去毛及人造絲之去氫皆應用之。硫酸鈉與碳同熱，即還原成硫化鈉，發出二氯化碳。吾國北方之鹽鹵中，產出芒硝甚多，可爲製造硫化鈉之原料。

第四節 氫化物

銦之氫化物 氫化銦(NH_4Cl)爲白色固體，具揮發性，能溶於水，而使溫度下降。熱沸其液，則

一部分之硃精，分解而出，液體轉為酸性。其製法為以硃精吸收於稀鹽酸中，或以鹽酸中和氫氯化銻後，蒸發使結晶。取其粗製品，置於鐵釜，加熱使昇華，則不純物遺存器內，而得餅狀之結晶物，俗稱硃砂 (sal ammoniac)。

銻之氫化物 三氫化銻 ($SbCl_3$) 為潮解性之結晶體，熔於攝氏七三·二度，變為油狀，凝則成透明之軟塊。以乾燥之氫化氫通入銻中，即得三氫化銻。其以鹽酸與溶解之硫化銻化合而得者，作白色牛酪狀，常稱曰銻膏 (butter of antimony)。

銻之氫化物 氫化銻 ($BaCl_2$) 為片狀結晶體，含有二分子之水，能溶於水，但不能溶於鹽酸。故自其水溶液中，能以鹽酸使其澱出。水溶性之銻鹽，皆具劇毒，氫化銻亦其一也。其製造以碳酸銻為原料，用鹽酸分解而得其中性溶液後，再加入氫氯化銻，使其帶酸性，則其中雜質、鐵、鎂均沉澱而出。濾去後再以鹽酸中和之，蒸發使濃，氫化銻即結晶而出。亦可用硫酸銻為原料，以碳還原而與氫化鈣同熱，則得粗鬆之氫化銻。溶入水中，則氫化銻溶解入水，硫化鈣及其他不純物質存為固體，乃蒸濃使其結晶而出。

鈣之氰化物 氰化鈣 (CaCl_2) 爲白色塊狀，其自飽和溶液中結晶而出者，含有六分子之水，爲針狀結晶體。潮解性極強，甚易溶於水，將其溶液蒸發至乾，加熱至二百六十度，結晶體起始脫水，至七百十九度至八百十二度，即全失其水。一部分更分解爲石灰及氫。脫水以後之氰化鈣，吸水性極強，故常用作乾燥劑。氰化鈣爲多數化學工業之副產物，其中以索爾未製鹼法 (Solvay soda process) 所得尤多。

金之氰化物 以金溶於王水中，即得一種結晶體，其成分爲 $\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，常稱爲金氫氰酸 (chloro-auric acid)。如將此王水溶液蒸乾，則得三氫化金 (AuCl_3)，溶之水中，再得其結晶 ($\text{AuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 爲水溶性金鹽中之重要者。

鐵之氰化物 三氫化鐵 (FeCl_3) 爲黃色結晶體，潮解性極強，甚易溶於水。若將純三氫化鐵和水加熱，則一部分分解而與水化合。若在溶液中預加鹽酸，此水分解即不發生。其最簡單之製法，爲以氫通入二氫化鐵中，或以硝酸氫化二氫化鐵而得。

鎂之氰化物 氰化鎂 ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 爲無色結晶體，含有六分子之水，潮解性極強，易溶於

水，存於海水中，德國岩層內亦有之。氫化鎂爲用白鹵鹽製造氫化鉀工業中之副產物，以其無重要用途，每年廢棄甚多。氫化鎂加熱後，即分解爲鹽酸及氫化鎂，故亦用爲製造此二物之原料。

銻之氫化物 氫化銻 (calomel, Hg_2Cl_2) 卽一氫化銻，產於自然，爲白色粉末，不溶於水。以銻與二物化銻 (HgCl_2) 混合而熱於鐵釜中，卽得白色之一氫化銻。其昇華後之質甚輕，能浮於水面，故吾國有輕粉之名。一氫化銻久置於光線中，漸轉爲黑色，若與鹼遇則轉黑尤易，蓋因分解而生游離金屬及二氫化銻之故。

二氫化銻亦稱昇銻 (corrosive sublimate) 爲白色針狀結晶體，甚易溶於水，性甚毒，殺菌力極強，故其稀薄溶液，常用爲消毒劑；具腐蝕性，故工業中用之爲木材之防腐劑。以氫化銻溶於鹽酸中，卽得昇銻。但工業舊製法，爲將食鹽及硫酸銻混合而使昇華。反應式如下：



鉑之氫化物 有二氫化鉑 (PtCl_2) 及四氫化鉑 (PtCl_4) 二種。後者較爲重要，爲橙黃色結晶體，能溶於水。若將鉑溶於王水中，去其含有之酸，卽得 $\text{PtCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 之結晶。但在過剩之王水

或鹽酸中，則得一種複鹽，名爲鉑氫氫酸 (H_2PtCl_6)。工業上所謂氫化鉑者，卽此含有鹽酸之結晶也。

鉀之氫化物 氫化鉀 (KCl) 之天然出產頗多，海水中鉀石鹽 (sylvine) 中及白鹵鹽 (carnalite) 中，均含有之。往昔爲造碘之副產物，今則以德國岩鹽層所產白鹵鹽爲製造原料。白鹵鹽爲鉀鎂之複鹽，碎而置於沸水中，複鹽卽分解。冷後氫化鉀結晶而出，而氫化鎂則溶入水中。將此粗製之氫化鉀，用水洗之，卽得純粹之結晶。

銀與造鹽素之化合物 氫化銀 ($AgCl$) 產於自然界，可以食鹽溶液與硝酸銀化合而得，初爲白色之沉澱，暴於日光下卽漸轉爲黑，不溶於水，而溶於氫氰化銻，精化鉀等。

溴化銀 ($AgBr$) 以溴化鈉與硝酸銀化合卽得，其性質類似氫化銀，有感光性。

碘化銀 (AgI) 以碘化鈉與硝酸銀化合而得，其性質與前二者相似，亦具感光性。故此三者均應用於攝影乾片及感光紙之製造中。

錫之氫化物 分二氫化錫 ($SnCl_2$) 與四氫化錫 ($SnCl_4$) 二種。前者將錫溶入強鹽酸中卽

得，其結晶體含二分子之水。二氟化錫和入王水中即變為四氟化錫。四氟化錫之結晶體，含五分子之水。若以乾燥之氟通於熔融之錫，則得無色厚液，不含水分，而在空氣中發煙甚強。能溶於水，溶解時發強熱。自其水溶液可結晶以得種種之含水物，如三水物，五水物，八水物等，其常見於市場者為其五水物，常用為媒染劑。

第五節 硫酸鹽

硫酸 硫酸(H_2SO_4)為二價強酸，其生成之鹽有二種，一為正式鹽，一為酸式鹽。關於硫酸之討論，參閱萬有文庫工學小叢書之酸。

硫酸鋁 硫酸鋁 $[Al_2(SO_4)_3]$ 為白色結晶體，其產於自然界者為 $Al_2O_3 \cdot SO_3 \cdot 9H_2O$ ，乃一

種複鹽也。商品硫酸鋁則大抵製自鐵礬土。先用硫酸分解，取其澄清液，然後加入少許氟化鈉，使鐵沉澱。乃取此溶液於鉛器中蒸濃之，即得。用此法製得者，恆含氟質及微量之鐵，故不甚純。其純者必自精製之氟氯化鋁或氟化鋁製之。陶土為不純之矽酸鋁，故亦可用為原料。其法以硫酸處理之，鋁

即溶入液中，砂不溶於硫酸，故存為渣，將此溶液蒸發，即得硫酸鋁。

明礬 明礬 (alum) 為三價金屬硫酸鹽與他種硫酸鹽所成之複鹽，其一般之公式為 $R_2(SO_4)_3 \cdot M_2SO_4 \cdot 24H_2O$ 或 $RM(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ，其中 R 為鋁、鐵、鉻、錳等金屬，而 M 則為一價之鉀、鈉、銨等。明礬之結晶皆為等軸晶系之正方形或八角形，而具有十二分子之水。更有一種複鹽，頗似明礬而結晶不同者，常稱為假明礬，因其不含有一價金屬之硫酸鹽者也。明礬中最重要者為鉀明礬、銨明礬、鉻明礬等。

鉀明礬 $[KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O]$ 即通稱之明礬，為硫酸鋁與硫酸鉀之複鹽，結晶為八面體。若曝於空氣中，則漸失水分，表面即失其透明性。甚易溶於水，其溶化度隨溫度上升而急增，在零度時為三·九，至百度時則為三五七·五分，故極易精製。熱至四十二度，則失其十一分子之水。加熱於明礬時，初以其自身之結晶水而溶解，溫度漸升，水分漸失，至赤熱時，即轉為粉末，稱為燒明礬 (burnt alum)，更升其溫度，則分解為硫酸鉀、三氯化鋁及三氯化硫。明礬常用於製紙、染色、製革等工業。其稀薄之水溶液生膠狀之沉澱，能挾水中之泥沙下沉，故亦用作淨水劑。

明礬可由明礬石製出。明礬石爲鹽基複性鹽，其成分爲 $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 2Al_2O_3 \cdot 9H_2O$ 。其法取明礬石熱至五百度左右，曝於潤濕之空氣中，約三四月，然後以水浸之，明礬即溶入水中，而氯化鋁則存於渣中。如此製得之明礬，常含有少量之鹽基式明礬。因其曾產於羅馬附近，故用此法所製之明礬，常稱爲羅馬明礬 (Roman alum)。明礬自頁岩製出者亦甚多。此種頁岩以矽酸鋁爲主要成分，而含有硫酸鐵，常稱爲明礬頁岩。取此頁岩灼熱之而曝於空氣中，硫化鐵即氯化而生硫酸，即起作用於矽酸鋁，而生硫酸鋁。同時鐵即轉爲硫酸亞鐵、硫酸鐵及三氯化二鐵。俟其氯化完成，即以水浸出之，蒸發使之濃縮，則鐵鹽之大部分結晶而出。然後再以硫酸鉀或氫化鉀加入。氫化鉀加入後，即與鐵起作用，而分解爲硫酸鉀及氫化鐵。氫化鐵易溶於水，故其所生之結晶易純。然用此法製成之明礬，常含鐵質，須再提純之。若於硫酸鋁之溶液中，加入硫酸鉀，亦可製得明礬。故前所述硫酸鋁之原料，皆可以製成明礬。只以硫酸鉀加入於所得之溶液中可矣。如以硫酸銻或硫酸鈉代硫酸鉀以加入所得之溶液中，即得銻明礬或鈉明礬。鉻明礬者，不含鋁之明礬也。詳細稱之，當爲鉻鉀明礬，蓋以鉻代鋁而得者也。製法以硫酸鉀加入於硫酸鉻之飽和溶液中，靜置即得黑色之八面

結晶體。用一縮二鉻酸鉀，亦可製成。即以硫酸加入，再鼓入二氯化硫使之飽和，再加入酒精草酸等，即得其結晶。一縮二鉻酸鉀與硫酸之混合物，為一種強烈氯化劑，故鉻明礬為其副產物。鉻明礬用於染業及製革業中。

硫酸銹 硫酸銹 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 為白色結晶體，其不純者常帶棕紅色，能溶於水。其製法可以硫酸中和氫氟銹而得。近時用煤乾溜之工業日盛，所得之鹵精以吸收於硫酸中，即可製得多量之硫酸銹。其最大之用途為製造肥料，他如銹鹽及氫氟化銹之製造，亦常以此為原料。

硫酸鋇 硫酸鋇 (BaSO_4) 為重要鋇鹽之一，因其比重甚大，常稱曰重土(baryta)。細粉狀，硫酸鋇常用作白色顏料，因其在空氣中不因硫而轉黑，故有長白(permanent white)之稱。硫酸鋇不溶於水而能溶於熱硫酸中，冷則結晶而出，其成分為 $\text{BaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ 。將此結晶溶入水中，即分解為硫酸及硫酸鋇，後者沈澱為白色不溶解物。凡可溶性之鋇鹽與硫酸鹽相遇，亦生此沈澱。重土為自然產出鋇鹽中之最多量者，故常為製造鋇鹽之原料。

硫酸鈣 硫酸鈣 (CaSO_4) 產於自然界稱為石膏(gypsum)，含有二分子之水。加熱至攝氏

百二十度，即失其四分之三之結晶水，而成 $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ，爲白色粉末。以其多製自巴黎，故有巴黎石膏 (plaster of Paris) 之稱。巴黎石膏和水後，約在十五分鐘間凝固成爲多孔性之固體，凝固時稍爲膨脹，故用爲製模型之材料。

硫酸鉻 以硫酸溶解三氫氫化鉻，即得一綠色或紫色之溶液，隨溫度而異；靜置以後，硫酸鉻 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 即結晶而出，爲紫色之固體。硫酸鉻可用爲媒染劑，亦用於製革工程中，與硫酸鉀所成之複鹽爲鉻鉀明礬，簡稱爲鉻明礬，已詳於上文明礬條中矣。

硫酸銅 硫酸銅 $(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ 亦稱膽礬 (blue vitriol)，爲藍色結晶，含有五分子之水；

熱至二百四十度則全失其水，而成色粉末，能溶於水。以銅或氫化銅溶於硫酸中即得硫酸銅。工業中亦有以銅屑爲原料者，銅屑常含有鐵屑，幸其溶解較後於銅，故所得之硫酸銅尙純。亦可以硫與銅屑共熱使成硫化銅，更氫化而成硫酸銅及氫化銅。再以硫酸溶之，如此可增加生成量而省硫酸。硫酸銅亦爲鍊礦之副產物，蓋銅礦含有金銀者，處理以硫酸時即得硫酸銅也。硫酸銅用於電鍍，防腐及媒染等工程中。

硫酸亞鐵 硫酸亞鐵 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 亦名綠礬 (green vitriol 或 copperas) 爲綠色之結晶體，在空氣之中，甚易風化，變成棕色之鹽基性硫酸鐵 $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ 。其製造大都用黃鐵礦 (pyrite) 爲原料，先使之氯化，然後加鐵片於其溶液中，蒸發後硫酸亞鐵即結晶而出。較簡單之法爲將鐵溶入稀硫酸中，而後蒸發之。硫酸亞鐵常用爲媒染劑、消毒劑及水之澄清劑，亦爲製造墨水之原料，採金中常用之。

若在含有硫酸之硫酸亞鐵溶液中加入硝酸，此鐵鹽即氯化成爲硫酸鐵 $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]$ 。硫酸鐵爲白色之固體，易溶於水，能成明礬。

硫酸鉛 硫酸鉛 (PbSO_4) 產於自然界，爲斜方結晶體，其自鉛鹽沉澱以得者爲白色粉末，微溶於水，但不溶於稀硫酸。以硫酸或硫酸鹽與鉛鹽溶液化合，即得硫酸鉛。

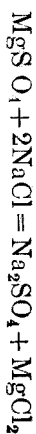
硫酸鎂 硫酸鎂 (MgSO_4) 存於礦泉中，不溶於水。若浸於水中，則轉爲含七分子水之結晶體，通稱爲厄波森鹽 (Epsom salt)，則能溶於水，味苦，有利瀉作用，故亦稱爲瀉鹽。硫酸鎂熱至二百度，則失水而成白色粉末。德國岩鹽層所產者爲一分子水之結晶體，稱爲滷石 (Kieserite)，爲重要

原料之一。硫酸鎂亦可以硫酸分解碳酸鎂而得，海水中常含有少量，自其母液可製得之。

硫酸鉀 硫酸鉀 (K_2SO_4) 爲無色透明結晶體，不含結晶水，易溶於水，以硫酸分解氫化鉀可以製得。德國之岩鹽層中產生之鉀瀉利鹽礦 ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$) 及他種複鹽中均含有之。將此礦溶入水中，則較易溶解之氫化鎂先溶出，然後以氫化鉀加入，硫酸鉀即自此溶液中結晶而出。反應式如下：



硫酸鈉 硫酸鈉 (Na_2SO_4) 爲斜方晶系結晶體，岩鹽層及礦泉中均有之，亦爲硝酸製造中之副產物。其帶十分子水之結晶體，常稱爲芒硝。因其製造始於格勞伯 (Glauber) 氏，故亦稱格勞伯氏鹽。此鹽在空氣中則風化而失水，熱至三十三度即以自身之結晶水而溶解。硫酸鈉溶於硫酸中，加熱後即得酸性硫酸鈉 ($NaHSO_4$)，其製造以硫酸鎂爲原料，而加入食鹽，將其溶液冷至零度以下，硫酸鈉即沉澱而出。



他如以硫酸分解食鹽，或以二氯化碳及氮與食鹽化合，亦可製得，且爲路布蘭製鹼法之第一工程。

硫酸鋅 硫酸鋅 ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) 爲無色結晶體，含有七分子之水，常稱爲皓礬 (white vitriol)；易溶於水，在常溫下，一百分水能溶百六十分硫酸鋅，百度時能溶六五三·六分。曝於空氣中則漸風化，加熱至百度，則失其六分子之水，至三百度而全失，至白熱則分解而餘氯化鋅。以鋅溶於硫酸中，即得硫酸鋅，亦爲煉礦之副產物。硫化鋅熱煨時，一部分即氯化爲硫酸鋅，以水浸出，即結晶而得。硫酸鋅亦常與鹼金屬之硫酸鹽合爲複鹽。

第六節 硝酸鹽

硝酸銹 硝酸銹 (NH_4NO_3) 爲白色結晶體，溶於水時能使溫度下降，故冰與硝酸銹之混合物，爲一種降溫劑。以硝酸中和氫氯化銹或以碓精吸收於硝酸中，均得硝酸銹。

硝酸鉍 硝酸鉍 ($Ba(NO_3)_2$) 爲無色結晶體，不甚溶於水，強熱之則分解爲氯化鉍，故往時

用爲製造過氟化鋇之原料。其製法或以硝酸分解天產之碳酸鋇，或以氟化鋇與硝酸鈉化合而得。

硝酸鈣 $[Ca(NO_3)_2]$ 產於自然，土壤中常有之。有數種含水物，其含四分子之水者爲透明柱狀結晶體。其無水物甚溶於酒精。硝酸鈣含氟雖富，不適用作肥料。純粹之硝酸鈣以大理石與硝酸化合而成，亦可以硝酸加入氟化鈣而得。

硝酸鋇 $[Sr(NO_3)_2]$ 爲無色結晶體，從冷水中結晶者含有四分子之水，其得自熱溶液者，則爲無水之八面體。在空氣中燃爲紅焰，故爲製造紅火 (red fire) 之原料。以碳酸鋇溶入硫酸，即得硝酸鋇。

硝酸鉛 $[Pb(NO_3)_2]$ 爲白色結晶體，易溶於水，溶度隨溫度而增。溫度爲十度時，百分水能溶四十八分硝酸鉛，百度時能溶一五三分。加熱即分解而爲氟化鉛。其製法以硝酸分解碳酸鉛或密陀僧而得。若加入過量之密陀僧，則得其鹽基式複鹽 $Pb(NO_3)_2 \cdot PbO \cdot H_2O$ 。

硝酸鉀 $[KNO_3]$ 常稱爲硝石 (nitre 或 saltpetre)，存於土壤中，乃由含氟之有機物氟化後，與土壤中之鉀作用而成。硝酸鉀於含尿素及其他有機物之土壤中尤易生成。其生成之

主因，實由特種微生物之作用。往時常以木灰與土壤及肥料堆積而以人力促成之；近時則以智利硝石與氫化鉀加少量之水共熱而製造之。俟其起複分解之後，濾去其沉澱之食鹽，硝酸鉀即自其溶液中結晶而出。硝酸鉀雖無含 waters，但結晶中常含母液，故常含水及雜質。若在液體結晶時強力擾動之，則可得甚純潔之結晶體，熔於三百三十九度；在高溫度時，即發出氯氣，故亦為氯化劑，但其主要用途為製造火藥。

硝酸銀 硝酸銀 ($AgNO_3$) 為透明無色結晶體，與硝酸鉀為同形體，熔於攝氏二百零八度。其凝製之細條名為棒狀硝酸銀 (Tamar caustic)，為醫學中之腐蝕劑。硝酸銀熱至赤熱時，則分散為亞硝酸銀而發生氯氣。能溶於水，液呈中性。純鹽不受光之影響，但若與他物接觸，則分解而呈黑色，其製造可以硝酸溶銀而得。

硝酸鈉 硝酸鈉 ($NaNO_3$) 為白色結晶體，有潮解性，易溶於水，在攝氏百度時，百分之水能溶百八十分之硝酸鈉。因其潮解性極大，故不能製火藥，但為最佳之肥料，應用甚廣；亦用為製造硝酸，硝酸鉀及亞硝酸鈉之原料。硝酸鈉之最大產地在智利，產區自海岸以達內地，面積甚廣；其原礦

稱智利硝石 (caliche)，約含百分之一〇至六五硝酸鈉。其他則爲食鹽、碘化物、硝石、氫酸鹽等。自智利之硝礦發見以後，硝石之人工促成法即因以中止。原礦提煉之法，祇以熱水溶出，令其結晶即得。近時硝酸之人工合成法盛行，硝酸銨之製造亦日多，足以補天產品之不足矣。

第七節 碳酸鹽

碳酸銨 碳酸銨 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 爲白色之固體，極易揮發，在空氣中發出鹵精，而變爲酸性碳酸銨 $(\text{NH}_4\text{HCO}_3)$ ，故亦名爲揮發鹽 (sal volatile)。熱至攝氏六十度，則全部分解爲鹵精、氫、二氯化碳及水分。酸性碳酸銨內加氫氯化銨，即得中性碳酸銨。市上所售之碳酸銨，普通爲其三二碳酸物 (sesquicarbonates)，乃以氫化銨與白堊或石灰粉之混合體昇華而得。三二碳酸銨爲酸性碳酸銨與鹵基甲酸銨 (ammonium carbamate) 之混合物。將此混合物溶於水中，而以鹵精鼓入之，則得其正式之鹽。碳酸銨常用爲製造香藥之原料。

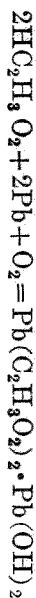
碳酸鉍 碳酸鉍 (BaCO_3) 產於自然界，不易分解，加木炭粉而強熱之，始分解爲氫化鉍與一

氯化碳。以碳酸鹽與鋇鹽化合，即生白色沉澱；或以碳酸鈉與硫酸鋇共熔後，以水溶去其所成之芒硝，則得固體之碳酸鈣。工業上多以重土為原料，先將其還原為硫化物，然後以二氯化碳通入之。碳酸鋇為製造他種鋇鹽之原料。

碳酸鈣 $(CaCO_3)$ 廣產於自然，石灰石、大理石、白堊及多數之岩石，均以此為主要成分；亦為地殼重要成分之一。碳酸鈣不溶於水，但溶於含有二氯化碳之水，故天然水中常有之。以可溶性之鈣鹽與碳酸鹽起作用，即得碳酸鈣，為白色之粉末，常稱為沉澱碳酸鈣，用為製造牙粉之原料。

碳酸鉛 $(PbCO_3)$ 產於自然，為白色粉末，因其蓋色力極強，故為油漆之主要原料。唯其性毒，能與空氣中之二硫化氫起作用而生硫化物，即轉為黑色，故非完美材料。但無他種化合物，具此大蓋色力，足以為油漆之底質者以代之耳。碳酸鉛以碳酸鹽與可溶性之鉛鹽化合而成，所得者為結晶性之粉末。工業上之方法則不然，最古方法為荷蘭法 (Dutch method)：鑄鉛為格子狀，置於特形之瓷罇中，而以少許之稀醋酸盛於底部，排列於用過之潮濕韃質樹皮上，而以極蓋之。其

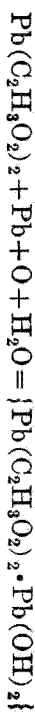
上更鋪此樹皮一層，再列罇其上，如此層層加疊，使達屋頂。屋之周圍亦以樹皮蔽之，以免透風洩熱。約三個月後樹皮因發酵而生熱，醋酸因之蒸發，與鉛起作用而生醋酸鉛。反應如下：



樹皮發酵時，同時發生氯化硫，因起作用於醋酸鉛，而生鹽基式之碳酸鉛以及醋酸鉛。反應如下：

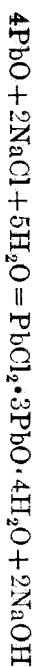


在此作用中，醋酸又重生，故可循環應用，以少量而製成多量之碳酸鉛，重生之醋酸鉛更與鉛起作用而成鹽基性醋酸鉛。反應式如下：

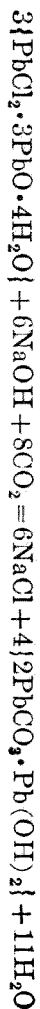


所成之鹽更與二氯化碳化合而生鹽基性碳酸鉛。

其他尚有米爾氏法 (Milner's process) 乃以密陀僧為原料者。其法以食鹽與密陀僧及水共磨而使其生成氯氫化物。



再以二氯化碳通入之，則得鹽基式之碳酸鉛。



台那特 (Thénard) 亦曾以濕法製成碳酸鉛，然其蓋色力弱，在油漆中之價值甚低。

碳酸鎂 碳酸鎂 (MgCO_3) 之產於自然界者，為結晶性固體。以可溶性之鎂鹽與碳酸鹽起作用，碳酸鎂即沉澱而出。然其生成氫氯化物之傾向甚大，故沉澱所得者，恆為其鹽基性鹽，其成分則隨狀況而異。但溶液中如有銦鹽，則不生沉澱；如沉澱成於沸液而乾於百度者，則得一沉重之粒末，稱為重質碳酸鎂 (magnesia alba)，用作醫藥及化粧品。

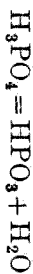
碳酸鋅 碳酸鋅 (ZnCO_3) 為白色之粉末。其製法為以酸性碳酸鈉作用於硫酸鋅而得。如以中性碳酸鈉作用於硫酸鋅，則得鹽基性碳酸鋅。其成分有種種，視生成之情形而異。其中一種之成分為 $\text{ZnCO}_3 \cdot 2\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，用於醫藥。

第八節 磷酸鹽

磷酸 正磷酸 (H_3PO_4) 爲白色六角結晶體，熔於四十二度，具潮解性，能溶於水。普通製品作糖漿狀，約含有八五%。其製造時以骨灰及磷酸鈣爲原料。法以硫酸與骨灰及水共熱，骨灰中之磷酸鹽即分解而生磷酸；濾取其液，濃縮之，更加入硫酸，其中之酸性磷酸鈣乃沉澱，乃加熱至三百度，以除其剩餘之硫酸。然後以水加入至一定之濃度。此法所得之磷酸，常含有少量之鈣與鎂，故不適用於分析化學中，唯用爲磷酸鹽製造之原料而已。純粹之磷酸，用紅磷與稀硝酸共煮而得。

正磷酸外尚有二縮二原磷酸 ($H_4P_2O_7$)，二縮原磷酸 (HPO_3)，亞磷酸 (H_3PO_3)，次磷酸 (H_3PO_2) 及低磷酸 (H_2PO_2) 數種。

二縮原磷酸 二縮原磷酸 (HPO_3) 爲玻璃狀之固體，商場中所售者，普通鑄爲棒狀，稱爲冰磷酸 (glacial phosphoric acid)。能溶於水，其水溶液漸轉爲磷酸，沸之則變化尤速。以正磷酸熱至赤熱，則失其一分子之水而爲二縮原磷酸。反應式如下：



磷酸鈣 磷酸鈣 [$Ca_3(PO_4)_2$] 亦名磷灰土 (phosphorite)，爲重要磷酸鹽之一，廣產於自

然界，動植物之體內及海鳥糞中均含有之。骨灰中約含百分之八十二。第三磷酸鈣不易溶於水，而能溶於礦質稀酸中。重要用途為製造磷及磷酸以及作為肥料。土壤中之磷酸鈣，大都自含此鹽之石質分解得之，每因種植而減少，故農人常加骨灰以補其不足。

磷酸鈉 磷酸鈉分第一磷酸鈉 (NaH_2PO_4)，第二磷酸鈉 (Na_2HPO_4) 及第三磷酸鈉 (Na_3PO_4) 三種。第一種鹽微呈酸性，第二種鹽微呈鹼性，第三磷酸鈉祇能為固體之存在，若溶於水中，則分解為氫氯化鈉與第二磷酸鈉。



故若將第二磷酸鈉與氫氯化鈉之混合液蒸乾，即得第三磷酸鈉。此鹽受熱不變，但其第一第二鹽受熱後，即失去水分。普通所謂磷酸鈉，乃含十二分子水之第二種鹽，可以碳酸鈉中和磷酸而得，為透明之柱狀結晶體。二縮原磷酸鈉 ($\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$) 常用於分析化學中之球珠試驗法 (bead-test)。

第九節 矽酸鹽

矽酸鋁 矽酸鋁 ($Al_2Si_2O_7 \cdot 2H_2O$) 由長石之風化而成，故廣產於自然界，為土壤之主要成分。其純粹者名陶土，為白色之粉末，用為製造陶器之原料。不純者雜有沙石及其他物質，即為普通之泥土。雲母亦為一種矽酸鹽，天然產甚多，其成分約為 $KAlSi_3O_8$ 。

矽酸鈉 以二氟化矽與碳酸鈉共熔，即得一縮原矽酸鈉 (Na_2SiO_3) 為玻璃狀之膠塊，能溶於水，常稱為水玻璃 (water glass)。工業中之製造法，用石英或矽藻土與苛性鈉及碳酸鈉或硫酸鈉之混合劑，在高熱中熔化八九小時而成。此法製成之矽酸鈉，其成分視各項原料之比例而異，約為 $Na_2SiO_3 \cdot 3SiO_2$ 。在工業中水玻璃之用途甚廣，故有大規模之製造。其主要用途為木材及織物之耐火劑及保護劑，雞蛋之防腐劑，又常用為製造人造石膠合劑等之原料。近時吾國有激海化學工業公司，以北方所產芒硝為原料，加入純砂以製成之，頗足以抵外貨之輸入。

第十節 氟酸鹽

氟酸鉀 氟酸鉀 ($KClO_3$) 為白色片狀結晶體，其所含之氟極易放出，故為強氟化劑，廣用於

火柴與花爆之製造，醫藥中則用爲含嗽劑。以氫通入氫氟化鉀中，則得氫化鉀與氫氟酸鉀之混合物。然用此法則六之五之氫氟化鉀，變成價值較賤之氫化鉀，甚不經濟。故工業上以氫通入氫氟化鈣中，先同樣製成氫酸鈣，再以氫化鉀加入，經複分解作用，於溶液冷後，氫酸鉀即結晶而出。近時更將氫化鉀電解而製成氫酸鉀，但此法耗電甚巨，故其製造唯能行於電力低廉之處。

第十一節 硼酸鹽

硼酸 (H_3BO_3) 爲白色片狀結晶體，甚柔滑，其溶解度在冷水中甚低，在沸水中約爲百分之三十四，具弱酸性。自火山裂隙所噴出之蒸汽中，常含有此酸。往時意大利火山所產者，爲歐洲硼酸及硼酸鹽供給之主源。人工製造可以硫酸分解硼砂而得，常用爲防腐劑及製造光學玻璃之原料。

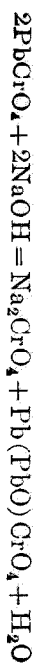
硼砂 $(Na_2B_4O_7)$ 爲無色結晶體，含有五或十分子之水，視結晶時之溫度而定。廣產於自然，以水浸取之，蒸濃，使之結晶，即得。吾國產出甚多。以前歐洲用天產之硼酸爲原料，而以碳酸

鈉中和而得；其後則自硼酸鈣製之。以碳酸鈉之溶液與硼酸鈣化合，則得 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 與 $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 。此兩混合物中，硼砂之溶解力較大，故蒸濃後先結晶而出。再以二氯化碳鼓入，則 $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 亦轉為硼砂。硼砂加熱則失水而膨脹，為白色之塊，終則熔解，凝為玻璃狀之透明塊。硼砂之溶液呈鹼性。

第十二節 鉻酸鹽及一縮二鉻酸鹽

鉻酸鉀 鉻酸鉀 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 為黃色結晶體，甚易溶於水，得黃色之溶液，其着色力極強。雖稀釋至四萬分之一，猶呈黃色，略具鹼性，加酸則轉赤。其製法以一縮二鉻酸鉀之粉末二分，和以四分之水，而以碳酸鉀加入，使呈弱鹼性，冷即分析而出。

鉻酸鉛 鉻酸鉛 (PbCrO_4) 為黃色粉末，常用為黃色顏料，稱曰鉻黃 (chrome yellow)，強熱則熔凝為結晶狀之固體。如以氫氟化鈉煮之，則得鹽基性鹽，為赤色粉末，亦用作顏料，常稱鉻紅 (chrome red)。



一縮二鉻酸鉀 一縮一鉻酸鉀 ($K_2Cr_2O_7$) 爲紅色柱狀或板狀結晶體，熱則熔解爲暗褐色之溶液。如與濃硫酸共熱，則發生氮而爲鉻明礬，故爲強氮化劑。其製法以鉻鐵礦爲原料，先灼熱礦石使成粉末，加入石灰及碳酸鉀而強熱於反射爐中，卽生綠黃色之塊。以水浸出，加入硫酸鈣或碳酸鈣後，濾取其液，再以硫酸加入，則得一縮二鉻酸鉀。

一縮二鉻酸鈉 一縮二鉻酸鈉 ($Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$) 爲潮解性極強之結晶體，但熱至三百度，卽失去水分而不復有潮解性；其溶度大於一縮二鉻酸鉀，且價亦較廉，故於工業中廣用爲一縮二鉻酸鉀之替代物。其製法與一縮二鉻酸鉀同，唯以鈉鹽代鉀鹽耳。

第十三節 錳酸鹽及高錳酸鹽

錳酸鉀 錳酸鉀 (K_2MnO_4) 爲黑色之斜方結晶體，溶於水中爲暗綠色之溶液。若液中不含鹼質，卽發生水分解，而使溶液漸轉爲赤色。如通入二氯化碳或加入硝酸而沸之，則其變化尤速。錳酸鉀對於有機物之還原作用極強，故不能與有機物相觸。其製法以氫氮化鉀之溶液，和以二氯

化錳粉末，再加入氫酸少許，攪拌，蒸之使乾，乃熱諸坩堝中。俟其熔解，傾之鐵板上，冷後碎爲粉末，而
以水浸出之。浸取之水，以少爲宜，蒸發後即得其綠色結晶。

高錳酸鉀 高錳酸鉀 ($KMnO_4$) 爲深紫色之結晶，略帶綠色，能溶於水，溶液呈紫赤色。高錳
酸鉀之氯化力極強，可使數種有機物因氯化而發火，如與硫酸亞鐵相遇，自身即被還原而退色，故
可用爲試驗劑，以測有機物之有無及多少。其製造可以錳酸鉀爲原料，取其溶液加熱，而以二氯化
碳通入，即得高錳酸鉀，碳酸鉀及二氯化錳。濾取其液，濃縮之即得。但此法甚不經濟，工業上製造，則
將臭氯通入錳酸鉀溶液中，即得高錳酸鉀，氯與氫氯化鉀。高錳酸鉀亦可用電解法製造之。

第十四節 亞硫酸鹽及一硫酸鹽

亞硫酸鉀 使二氯化硫被吸收於氫氯化鉀中，或以亞硫酸溶液中和氫氯化鉀，即得亞硫酸
鉀 (K_2SO_3)，爲白色之結晶體，易溶於水。如亞硫酸用之過量，則生酸性亞硫酸鉀 ($KHSO_3$)，亦易
溶於水。

亞硫酸鈉 以二氯化硫與碳酸鈉或氫氯化鈉化合，即生酸性亞硫酸鈉 (NaHSO_3)。市場上所常見者，爲其粉狀之結晶體。若以碳酸鈉加入於酸性亞硫酸鈉之溶液中，使帶弱鹼性而蒸發之，則得亞硫酸鈉 ($\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)，爲無色之結晶體粉末。亞硫酸鈉常用爲製造二氯化硫之原料及防腐劑。

一硫酸鈉 **一硫酸鈉** ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 爲無色結晶體，易溶於水，能溶解鹵化銀，故廣用於攝影術，名爲 *hypo*。其製法甚多，以硫黃與硫酸鈉之溶液共熱，或以硫化鈉與酸性硫酸鈉共熱，皆可得之。路布蘭製鹼法之殘渣中，含有多數之硫化鈣，若加入硫酸鈉及水分，曝於空氣中，即自然氯化；以水浸出後，更以二氯化硫鼓入，即得其結晶體。

第十五節 亞硝酸鹽

亞硝酸銣 亞硝酸銣 (NH_4NO_2) 爲白色結晶，熱至攝氏七十度即昇華，同時一部分分解爲氮與水，能溶於水。將溶液加熱則分解，故不能蒸縮而得其結晶。得之之法，爲於真空中用硫酸爲乾

燥劑，以吸收其水分，始能使之結晶。其製法以亞硝酸吸收於氮氯化銦中，使之結晶而得。亞硝酸銦爲近時人工合成硝酸法中之副產物之一。

亞硝酸鈉 硝酸鈉加熱後即變爲亞硝酸鈉 (NaNO_2)，往時其用途甚少，自近年染色工業發達以來，需要日盛，故製造量亦因之而增。其製法以硝石置於鐵釜中，熱至四百至四百二十度，逐漸以切爲線狀之純鉛加入，俟其全部熔解，然後注入冷水中，乃加硫酸少許，以中和所生之氮氯化鈉，及沉澱其所含之氮化鉛。取其澄清之液，靜置結晶即得。近時由人工合成硝酸法中所得之亞硝酸，常用爲製造亞硝酸鈉之原料，已取舊法而代之矣。

第十六節 次氯酸鹽

次氯酸鈣 (漂白粉) 漂白粉 [$\text{Ca}(\text{OCl})_2$, bleaching powder] 爲白色粉末，具強鹼性，能溶於水，作氯臭。置於潮濕之空氣中則分解，此因空氣中之二氯化碳與之化合之故，其作用正如加入弱酸也。漂白粉之漂白作用，雖由其所含之氯，實則因氯起作用於水，發生氯氣，成爲強有力之

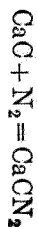
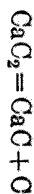
氯化劑故也。有機物之色素因氯化而破壞，遂致褪色，故漂白即氯化作用也。漂白粉之製造，用氫及沸過石灰為原料，於鉛板或石製之室內，鋪石灰於多孔之架上，約三吋至四吋厚薄，乃自室頂通入氫氣。氫重，下沉於石灰面，因而吸收變為漂白粉。漂白粉一稱為氯化石灰 (chloride of lime)，其成分至今未能確定。普通視其成分為 $\text{Ca} \begin{matrix} \text{Cl} \\ \wedge \\ \text{OCl} \end{matrix}$ ，蓋為一種次氯酸鈣也。商品漂白粉之優劣，視其所含氫量而定，佳者含氫百分之三十七左右。

第四章 金屬之碳化物及精化物

第一節 碳化物

碳化鈣 碳化鈣 (CaC_2) 普通爲灰黑色之固體，但純粹者則呈白色，以石灰及碳共熱於電爐中而得。簡單之製造，用裝有電極之皿形受器，貯入石灰及碳，通以電流使生強熱，鈣先還原爲金屬，再進而爲碳化物。生成之物熔集於器底，原料則漸次自上加入，俟其集得相當量後，乃冷卻而取出之。此法甚簡單，但效率則低。近時多改用連續式電爐以製之。所用電力以交流爲宜，電壓通常爲三十至三十五弗打，製品之純度通常爲百分之八十。因石灰及碳中常含少量矽、磷、硫之化合物，故不能得純粹之製品。碳化鈣之熔點爲一千八百度，投入水中即分解而生乙炔，後者廣用於鋼鐵工程。中。碳化鈣於高溫下能吸收空氣中之氫，故爲製造矽精化鈣之原料。

碲精化鈣 碳化鈣在高溫下能與氫化合成爲碲精化鈣 (CaCN_2)，其作用分爲二段，可以公式示之如下：



茲述其製法：先將碳化鈣碎爲粉末，置入圓筒形之器中，而以氫通入。電流通過後，溫度漸增，約至八百度即起反應，其反應爲發熱反應，故溫度即自然升高。但溫度不可超過一千四百度，蓋達此溫度，則正成之碲精化物反因而分解也。故反應起後即宜停止電流，約三十至四十小時後，即可告成。乃以空氣通入，俟其降冷，即得塊狀之物，有如焦煤，碎之爲粉，以入市場。碲精化鈣與水遇，即起作用而發生碲精 (ammonia)。



若以過熱蒸汽通過碲精化鈣，則發生碲精，固定於硝酸中，則得硝酸銓，其所需之硝酸，即自此碲精製成之。近時硝酸銓之需要日盛，故此製造工業亦隨之而日盛。若以食鹽與之共熱，則得精化

鈉，爲製造腈化物之原料。硃腈化鈣可用作肥料，但因其分解需時，故宜於播種前施用。

碳化鋇 鋇與碳在高熱下化合爲碳化鋇 (BaC_2) 亦能吸收氮素而成硃腈化物。其吸收始於六百度至七百度，反應之結果得腈化鋇及硃腈化鋇之混合物，與鈣之作用有異。其反應公式如下。



第二節 腈化物

腈 (C_2N_2) 爲無色之有毒氣體，燃爲紫色之焰，極易液化，在高溫下，四氣壓卽能使之液化，凝於零下三十四度。甚溶於水，與多數之鹼金屬能直接化合，成爲腈化物。腈化物中之重要者爲腈化鉀與腈化鈉，亦能與鐵化合爲鐵腈酸。鐵腈酸鹽中頗多重要物品，如黃血鹽，赤血鹽等，乃其最著者也。

腈化鉀 腈化鉀 (KCN) 爲白色固體，甚溶於水，能以熱熔而不分解。但於空氣中加熱，則一

部分氰化爲腈酸鉀。還原力極強，多數之金屬化合物，皆可爲其還原。性極毒，少量卽足以致人於死。往時多以硃精爲製造腈化鉀之原料。但自硃腈化鈣之製造盛行後，皆改用後者爲原料。其製法爲在硃腈化鈣與碳屑之混合物中，加入碳酸鉀或氰化鉀，熱而熔之，卽起反應而生成腈化鉀。然所起反應爲可逆反應，故其一部分常分解爲碳化鈣而游離氫素。因有此副作用，故所得品之純度，約爲百分之九十至九五而已。

以食鹽及碳酸鉀代鉀鹽以加入者，則得腈化鈉。其性質頗似腈化鉀，用途亦相同而價則更廉，故在多數製造中，皆以腈化鈉爲代用品。

黃血鹽 $(K_4Fe(CN)_6)$ 爲黃色結晶體，含有三分子之水，能溶於水，味雖苦而無大毒，與腈化物異。熱則分解爲腈化鉀及碳化鐵。自然界中唯少數植物汁含有此鹽，往時用動物廢質如皮屑、角、爪等爲製造原料，今則自乾餾煤之副產物製得之。當煤乾餾時，其中一部分之氫成爲腈化物，被吸收於氰化鐵中。俟其量多，以水洗之，乃分離其銹鹽。更加石灰浸之，得鐵腈酸鈣溶液。沸濃而分離其硫化物後，以氫化鉀加入，卽得一種沉澱物，成分爲 $K_2CaFe(CN)_6$ 。取此沉澱加入碳

酸鉀而熱沸之，即得結晶黃血鹽。近時多用硫酸鐵溶液為吸收劑，其作用甚複雜，生成物之成分為 $(\text{NH}_4)_6\text{Fe}(\text{FeC}_6\text{N}_6)_2$ 及 $(\text{NH}_4)_4\text{FeC}_6\text{N}_6$ 。加石灰，使分解，即得 $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ ，再加入氫化鉀而以上法製之。

赤血鹽 赤血鹽 $(\text{K}_3\text{FeC}_6\text{N}_6)$ 為紅色結晶體，以氫通入黃血鹽之溶液中使之氫化而得。



所生成之氫化鉀，用結晶法分離之。其他藥品如過氯鉛等亦常用作氫化劑。

普魯士藍 普魯士藍 $[\text{Fe}_4(\text{FeC}_6\text{N}_6)_3]$ 為深青藍色之粉末，乃重要顏料之一，不溶於水，惟能溶於草酸中。更有一種膠狀沉澱，常稱為可溶性普魯士藍。

第五章 有機物

第一節 碳水化合物及其製造品

糊精 糊精由澱粉製成，常用作黏合劑，其種類甚多，視製造之溫度而異。焙時之溫度自攝氏百七十度至二百七十度，其時間則自二小時以至十五小時以上，隨所需種類而異。其加熱之程度也。白色糊精須熱於低溫度，加熱二小時即足。通常在加熱之前用硝酸（ $0.1-2\%$ ）潤之。商品中種類甚多，皆非一定之化合物，而其成分亦不明。更有所謂可溶性澱粉者，實亦一種之糊精，其程度更弱於白糊精。

酒精 酒精（ C_2H_5OH ）由澱粉之發酵而成，蒸溜而濃之。通常之純酒精成分約為百分之九十五，廣用於工業。一般酒類皆為奢侈品，故國家對於飲用之酒精，皆課以重稅，或且禁止之。但工

業用酒精，則不能課以重稅，更不能禁止，故以不能飲用之物質加入之，使成變性酒精 (denatured alcohol)，以別於普通飲用品，而免其重稅焉。所用之物質或為木質，或為輕油 (benzine)，或為煤油及骨油等之化合物。工業用之酒精，以廉價為主旨，故多用廢料製之，近且用木屑為製造之原料矣。純粹之酒精在化學上稱為乙醇，為無色之透明液體，具刺激性之香味，甚溶於水，且能與任何量之比溶合。著火即燃為無色之焰，熱力頗強，故亦常用作燃料。

醚 (ether, $(C_2H_5)_2O$) 為無色液體，沸於攝氏三四·九度，與空氣混合即著火而起爆發。其用途為溶劑，在醫藥上則用為麻醉劑。其製造以酒精為原料，而以硫酸處理之，即生 $C_2H_5HSO_4$ ，乃置於鐵釜中而熱至攝氏百四十度，加入等量之醇，即生醚而游離硫酸；再加入酒精則重生硫酸，氫、乙烷，而復為循環。故少許之硫酸，得以連續應用。以式示其反應如次：



但實際上其化學反應並不若是簡單，其中常含有副作用，生碳酸化物。因此之故，硫酸逐漸損

失，且生成之水分漸加，終至失效，故其爲用非真永久之循環，乃有限期者也。

所成之醚乃導入凝縮器中，更用石灰乳或碳酸鈉之溶液，使之脫酸，再蒸溜以精製之。

木精及蟻醛 木精 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) 由木材之乾餾而得，其少量亦常含於釀酵所得之酒中。木精

在化學上稱爲甲醇，爲無色液體，沸於攝氏六六度，其主要用途爲製造變性酒精及蟻醛 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$)。

蟻醛在化學上稱爲甲醛，爲無色之氣體，由木精氯化而成。其反應如下式：



但此氯化必須藉接觸劑之作用，故須用白金或銅管或其他耐火磚，焦煤等多孔性物質，使木精成爲霧狀，以與空氣相觸，氯化乃得完成。蟻醛易溶於水，可得五二%之溶液，市場上所稱爲福爾謨林 (formalin) 者，卽此水之溶液，其濃度爲百分之四〇，具極強之殺菌力，故廣用作消毒劑。其與碳酸及掬木油精 (creosol) 化合，則成爲一種固體，有如硬橡皮，通稱爲貝克賴 (Bakelite) 及堅珀 (condensite)，熱後加壓力能製爲種種用品，故爲硬橡皮之代用品。

哥羅仿 哥羅仿 (CHCl_3) 在化學中稱爲三氯甲烷，爲無色之液體，具有之香味，久貯則其

中之氫，因日光之作用，游離而變為有毒物質。醫藥上用為麻醉劑，工業上則用為溶劑。其製造以酒精與漂白粉共熱而得，漂白粉以含有有效氫百分之二〇至二二者為佳。其法先加水於酒精，以漂白粉漸次加入，密閉之而以蒸汽加熱，使溫度昇至四十度，即起反應。此後溫度自二十至六十度，六十六度為反應之最高溫度，不可超過。反應完成後，凝縮其蒸氣即得。哥羅仿亦可用電解法製造之。

第二節 有機酸及其鹽類

醋酸 醋酸(CH_3COOH)為無色之液體，其純粹者凝於攝氏十六度，稱為冰醋酸 (*glacial acetic acid*)。醋酸可自木材之乾蒸而得。先用石灰中和其蒸溜所得之液體而得醋酸鈣。此物市場上常稱為灰石灰 (*gray lime*)，繼用酸處理之。通常用者為硫酸或鹽酸。處理後醋酸即游離而出，乃蒸而凝縮之。糖類之酸及酒類發酵後，亦能得醋酸。是二者多用為食物。醋酸之用途甚廣，染料製造及其他醋酸鹽製造皆須用之。

醋酐(CH_3CO)₂O 為一分子之醋酸，脫去一分子之水而成，以熔融之醋酸鈉處理氫化醋酸

而得。

醋酸鋁 以氫氟化鋁溶於醋酸中，或以醋酸鈣與硫酸鋁使起複分解，均得醋酸鋁。其見於市場者，爲一種液體，稱爲紅液 (red liquor)，常用作媒染劑及防水劑。

醋酸鐵 以醋酸鈣或醋酸鋁與硫酸鐵化合而得，其不純者市場上通稱曰鐵液 (iron liquor)，乃以鐵屑溶於粗製醋酸而得者也。醋酸鐵用爲染色及染革之媒劑。

醋酸鉛 以密陀僧之細粉末，熱而溶於醋酸中，俟其上面澄清之液結晶而得。熱沸則分解而生鹽基式鹽。工業製法常多加密陀僧而熱沸之，則更易生成。

醋酸鈉 以碳酸鈉加入粗製之醋酸中，以中和其酸性，加時發生多量之二氯化碳，故須緩緩行之。去其上面所浮之木焦油，而取其棕色之液，濃縮之使結晶，再洗以母液而灼熱之，復溶於水，使之再結晶，則可得甚純之醋酸鈉。極純之醋酸鈉，則須以純酸製之。

醋酸鈣 以石灰中和木材之乾餾液，不溶性之木焦油，即存於上面；蒸去其所含之木精後，取其液蒸而乾之。灼熱使焦，使附在之木焦油質碳化，以成灰黑色之塊狀。醋酸鈣爲製造醋酸及其他

醋酸鹽之原料。

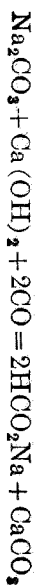
乙酮 將粗製之醋酸鈣熱至三百度，即得乙酮 (CH_3COCH_3)，常用為溶劑。

氰化醯 以三氰化硫處理醋酸，即得氰化醯 (CH_3COCl)，為無色之液體，遇潤溼空氣則發煙，應用於有機物之合成。

焗醯醯 以醋酸與焗焗共熱，即得焗醯醯 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_2\text{CO}$)，為白色之結晶，微溶於冷水，而易溶於熱水。功能降低動物之體溫，故用作解熱劑，亦為染料製造之中間物。

蟻酸 游離狀之蟻酸 (HCOOH)，存於動物中，為動物毒素之一。故往時製造，即以蟻與水共蒸而得之。蟻酸為無色液體，具特臭，沸於攝氏九十度，用於染色及製革。其製造以蟻酸鈉為原料，而以硫酸分解而得。

蟻酸鈉 以煨製碳酸鈉與乾燥之氫氯化鈣，熱諸高溫，於壓力下導入一氯化碳，則起下式之反應而生成蟻酸鈉 (HCOONa)。

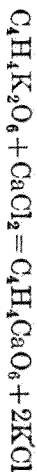
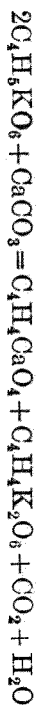


檸檬酸 檸檬酸 $[C_3H_4(OH)(COOH)_2]$ 廣存於植物界中，或為游離之酸，或為其鈉鹽或鉀鹽，不僅果物中含有，即葉根等均含有之；為無色透明之結晶，含有一分子之水，能溶於水，可以人工合成之。工業製法即用富有此酸之未熟枸橼等橙科植物為原料，榨取其汁而以蛋白加入，澄清之，加熱煮沸，而以石灰乳中和之，仍使其微帶酸性，鈣鹽即結晶而出。其在冷水之溶解度大於沸水，故煮沸而沈澱之，再以冷水洗之，而以硫酸分解之。取其上面之澄清液體，初則蒸發於火上，繼則於減壓之下蒸發之，使之結晶，更用結晶法以純之。

羊酸 羊酸 $(C_2H_4O_2)$ 亦存於植物界中，為透明之結晶，含有二分子之水，用以潔白皮革。其製法往時以鋸屑為原料。以鋸屑與氫氯化鈉共熱至攝氏二百四十度，然後以水浸取，而以石灰乳加入，即得羊酸鈣。再以硫酸處理而蒸發之，即得羊酸。現時則此法已漸廢，多以蟻酸鈉為製造之原料。法以羊酸鈉、氫氯化鈉與蟻酸鈉之混合物，共熱至四百四十度，而以硫酸處理之，即得。

酒石酸 酒石酸 $[C_2H_2(OH)_2(COOH)_2]$ 存於植物界中，為鉀鹽或鈣鹽，或為其游離酸，而尤以葡萄所含為多。製造葡萄酒時所生之一種酒石酸鹽，通稱為酒石 (Tartar)。酒石酸即可由此

製得之。酒石之主要成分爲酒石酸鉀及酒石酸鈣之混合物，若於三至七氣壓下，將熱至一四〇至一七〇度之沸水溶解酒石，而取其澄清液體，加入碳酸鈣，使之中和，更以氫化鈣加入，則均轉成不溶性之酒石酸鈣。



將沉澱物濾過，水洗後以硫酸分解之，即得酒石酸。然後濃縮使之結晶。酒石酸爲無色結晶，共有四種異性體，通常爲右旋體，其最大之用途，即以製吐酒石。

酒石酸鈉鉀即羅氏鹽 (Rochelle salt, $C_4H_4KN_2O_6 \cdot H_2O$)，其製造法如下：以不含鈣鹽之酒石，溶於蒸溜水中，加入碳酸鈉，即發生二氯化碳，使其微帶鹼性，取其澄清液而蒸發之，徐徐降冷，即生結晶。

吐酒石 ($C_4H_4K(SbO)_6$) 之製法如下：以乾燥之氯化銻與不含鈣之純酒石及水混合而共熱之，令其全部溶解，結晶即得。其結晶置於空氣中即失其一部分之水分。吐酒石亦用爲媒染劑。

水楊酸 水楊酸 $[C_6H_4(OH)COOH_{(1,2)}]$ 爲白色結晶，產於植物中。工業製法，則用石碳酸爲原料。先製成氫氯化鈉之強溶液，而以當量之熔融石碳酸加入，使生石碳酸鈉，蒸發後成爲硬塊，乃碎爲粉末，置於金屬器內，熱至攝氏百度而以乾燥之二氯化碳徐徐通入，同時漸昇其溫度，使達百八十度，最後至二百二十度至二百五十度。此時若通入二氯化碳而無石碳酸之蒸出，則反應完畢。



由此反應式觀之，可知所用之石碳酸，祇半量轉爲水楊酸鹽，其一半則仍反爲石碳酸，而集於受器中。別法以無水石碳酸鈉於壓熱器中以二氯化碳飽和之，熱至一百二十度至一百三十度，則起反應如下：



故用此法，則全部石碳酸鈉可轉爲水楊酸鹽。繼以鹽酸加入，即得水楊酸。或更以碳酸鈣加入，

使先轉爲水楊酸鈣，而後以鹽酸游離之，則得更純之水楊酸。水楊酸廣用爲防腐劑，貯藏食鹽時常用之。

乳酸 乳酸 $[\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}]$ 存於腐敗之牛乳及其他動植物中，分布甚廣，蓋由動植物體中之糖膠質澱粉等發酵而成。工業的製法，則以馬鈴薯爲原料，先加水煮沸，以成糊精。冷至六十度，加糖化酵素，使成爲糖。然後以石碳酸鈣及脫脂牛乳少許，與發酵液加入，溫度保持於四十度至五十度之間。約二日即發生氣泡。每日攪之，使碳酸鈣與乳酸起作用而生乳酸鈣。約八日間即得分離玉白色物。約十日間而完成。更加入石乳水使帶弱鹼性，煮沸而濾取其液，冷使結晶，以硫酸加入，即得其游離物。

脂酸及甘油

脂酸廣存於動物之脂肪中。所謂脂肪者，即脂酸與甘油 $[\text{C}_3\text{H}_7(\text{OH})_3]$ 之化

合物也。鹼化之則游離甘油而成脂酸鈉，即俗所謂肥皂是也。故甘油爲肥皂製造之副產品。甘油爲無色之稠厚液體，作油狀，味甜，故有是名。其組織與高級之醇相同。以硫酸加入於脂酸鈉，則脂酸即游離而出。動植物脂肪中以三種脂酸爲主體，即軟脂酸(palmitic acid)，硬脂酸(stearic acid)

及油酸 (oleic acid) 常用於軟皂及油製塗料之製造。硬脂酸爲固體，熔點甚高，廣用於製燭及化粧品之製造中。

以脂酸與金屬之氯化物或氫氯化物與碳酸鹽起作用，則生脂酸鹽。脂酸鹽中之重要者爲脂酸鈉，即普通之肥皂，其製法不以脂酸爲基，而以氫氯化鈉或鉀起作用於脂肪而得。

鹽 有機酸與醇結合後，生一種化合物，類似無機物之鹽，故名爲鹽。脂肪爲脂酸與高級醇之化合物，故爲鹽之一種。此種鹽類廣存於動植物界中，具特別香氣。人工製造者，近時應用甚廣。其製法即以甲醇或乙醇與有機酸混合後，加入硫酸爲脫水劑而蒸溜之即得，其混合物乃分離其所含之水及酸，再蒸溜以精煉之。其種類甚多，略述如次：

- (一) 安息酸與甲醇所成之鹽 $C_6H_5COOCH_3$ ，常稱爲 Niobe oil 用爲香料。
- (二) 水楊酸與甲醇所成之鹽 $C_6H_4(OH)COOCH_3$ ，常稱爲 Gathesia oil，用爲香料。
- (三) 蟻酸與甲醇所成之鹽 $HCOOC_2H_5$ ，爲人造糖酒 (rum) 及烈酒 (arack) 之香料。
- (四) 醋酸與乙醇所成之鹽 $CH_3COOC_2H_5$ ，常用爲溶劑及他種有機物之合成。

(五) 安息酸與乙醇所成之鹽 $C_6H_5COOC_2H_5$ 用爲香料及他種有機物之合成。

(六) 醋酸與甲醇所成之鹽 $CH_3COOC_6H_5$ 具香蕉香味，亦用作溶劑。

第三節 煤之乾餾副產物

焗 焗 (benzene, C_6H_6) 爲無色液體，沸於攝氏八〇・四度，乾餾煤焦油而得，常用爲脂肪之溶劑。但其最大用途，則爲石碳酸及其他醫藥之製造。人造染料亦多用此爲原料。

甲焗 甲焗 (toluene, $C_6H_5CH_3$) 亦得於煤焦油之乾蒸，爲無色液體，沸於攝氏一一一度，其成分即焗中之一原子氫爲甲基所置換而得者也。用作溶劑及染料之製造，其含有二甲基者爲二甲焗 [xylene, $C_6H_4(CH_3)_2$] 亦得自煤焦油之蒸溜，爲無色液體，有三種異形體，應用於染料之製造。

焗醇及其轉成物 焗醇 (phenol, C_6H_5OH) 者，乃焗之一氫原子爲氫氧基所置換而成者也。常稱爲石碳酸 (carbolic acid) 爲無色之結晶，熔於四二・五度，自煤焦油蒸溜而得；然其產量

至微，不足以供需求，故近時用合成法製造之。其法以燐磺酸鈉與氫氟化鈉共熔，而以鹽酸中和之而得。石炭酸有消毒功效，且為製造染料之原料。

燐二醇 [hydroquinone, $C_6H_4(OH)_2$] 為燐之二個氫原子，為二個氫氟基代入而成，為結晶性固體，熔於攝氏一六九度，用作攝影術中之還原劑。

燐三醇 [pyrogallol, $C_6H_3(OH)_3$] 為白色粉末，以沒食子酸和水，於加壓下熱之而得，故又稱沒食子醇，用為攝影術之顯像劑。

駢燐 駢燐 (naphthalene, $C_{10}H_8$) 為白色結晶塊，自煤焦油蒸溜而得，具特臭，能昇華，用為殺蟲劑，亦為製造染料之原料，俗稱為洋樟腦。駢燐醇 ($C_{10}H_7OH$) 亦為結晶固體，有兩種異形體，即 α 駢燐醇及 β 駢燐醇，為染料之原料。其製法以氫氟化鈉溶於水中，熱至二百八十度，以 β 駢燐磺酸加入，俟其作用完成，即傾其熔融體於淺鍋中，冷後溶之於沸水中，而以鹽酸加入，則 β 燐醇即沉澱而出，再以真空蒸餾法蒸溜之。

駢燐 (anthracene) 為無色結晶，亦得於煤焦油之蒸溜，用於染料製造中。

硝基烴及烴礆 硝基烴 (nitrobenzene, $C_6H_5NO_2$) 爲黃色之油狀液體，具杏仁香，以發煙硝酸處理烴礆 (aniline, $C_6H_5NH_2$) 而得，常用爲肥皂之香料。若以發生氫使之還原，即得烴礆，初爲無色之液體，曝於空氣中，則漸轉爲黑色。沸於攝氏百八十三度，多數之染料皆用之爲原料，常列成一類，名爲烴染料。工業製法，用少量之鹽酸加入硝基烴中，而與鐵屑共熱之。鐵與鹽酸起作用，即發生氫而還原以成烴礆；俟其作用完成後，加入石灰乳以中和其酸，而以蒸汽蒸溜之。烴礆重於水，故凝則集於水底。

如以硝基烴與鹽酸烴礆與甲醇於加壓下加熱，約至二百三十度至二百四十度，而以氫氯化鈉加入，使帶酸性後，以蒸汽蒸溜之，即得二甲硝基烴 ($C_6H_4N(CH_3)_2$)，爲染料製造之中間物。

使烴礆硝化，以硝基代入氫原子，即得硝基礆基烴 ($C_6H_4NH_2NO_2$)。其對位體甚重，廣用作紅色染料，常稱曰毛巾紅 (para red)。二硝基烴醇即烴醇之二個氫原子，爲二個硝基代入而得者，爲黃色結晶，爲製造炸藥之原料，故名爲炸藥酸 (picric acid, $C_6H_2(OH)(NO_2)_3$)。

烴之磺酸化化合物 磺酸烴礆 ($C_6H_4NH_2HSO_3$) 爲白色結晶粉末，以硫酸與烴礆共熱於二

百度而得，用於染料製造。

騷烩磺酸爲無色結晶，製法以騷烩粉末加於溫硫酸中，加熱至一百七十度，約十二小時，冷後注於水中。煮沸之後，以石灰乳中和之，濾取其鈣鹽之結晶，再溶於水中，而以碳酸鈉加入，則轉爲鈉鹽，爲製造騷烩醇之原料。

碳氟基騷烩 以醋酸，三氯化鉻與騷烩共熱後，浸入水中，則得棕色之粉末，沉於水底。洗淨後用昇華法提煉之。其二氟氟基之代入者爲茜紅 (alizarine, $C_6H_4(CO)_2C_6H_3(OH)_2$)，本存於茜根，爲重要之紅色染料。人工合成法即以騷烩磺酸之鈉鹽與氫酸於壓力下共熱。俟其冷後，浸於沸水中，加入鹽酸，即沉澱而出。其現於市場者，或爲結晶或爲厚糊狀。

烩甲醛及烩甲酸 烩甲醛 (benzaldehyde, C_6H_5CHO) 存於苦杏仁中，爲無色液體，有快香。人工合成法，即以一氫甲烩 (benzyl chloride) 與硝酸之溶液共熱後，以醚浸出之；更以硫酸及硫酸氫鈉處理，而以蒸汽蒸溜以純之。

烩甲酸 (benzoic acid, C_6H_5COOH) 存於安息膠中，故亦稱爲安息酸。工業上以石灰處理

三氫甲烴 (benzyl trichloride) 而得，用於醫藥及染料製造。

第四節 石油產物

輕油 蒸溜原油所集得之輕油，比重為 0.666 者為輕石油腦 (light naphtha) 澄清如水。其比重為 0.696 五者為重石油腦 (heavy naphtha) 二者皆非純粹物質，故依集得之溫度及比重，可區分為多種，如附表所示。此類皆可用為溶劑及燃料。

商 品 名	比 重	主 要 成 分
Cymogene	0.588	C_4H_{10}
Petroleum { Rhigolene Gasolene	0.625—0.631	C_6H_{10}
	0.622—0.666	C_6H_{14}
C. Naphtha	0.680—0.700	—

Benzoic-naphtha	0.680—0.700	—
B. naphtha	0.714—0.718	—
A. naphtha	0.740—0.745	—
Benzine	—	—

石蠟及凡士林 石蠟 (paraffin) 為高低之碳氫化合物，為白色之臘狀固體，得自石油蒸取後之渣中，故常含少量之輕油。其純者則味甜而無輕油臭氣，用於製燭及化粧品之工業中。石臘通常分軟硬二種，軟者熔於攝氏四十五度，硬者熔於攝氏七十六度。凡士林 (vaselin) 亦稱石油脂 (petrolatum) 亦得自石油蒸取後之殘渣中，狀如軟膏，其色澤通常間由黃色以至白色；其廣用於化粧品製造業中者，皆非一定之化合物。石臘之成分為 $C_{21}H_{44}$ 至 $C_{32}H_{66}$ ，而凡士林則為 $C_{19}H_{40}$ 至 $C_{21}H_{44}$ 。

地蠟及地瀝青 地臘 (ozokerite 或 ozocerite) 為黃色或棕色之臘狀固體，產於自然界，為

石油之自然蒸發所餘者。其漂白者常用以代蜂蠟，又用以製燐及作氟酸之貯器。瀝青 (asphalt) 亦爲石油之自然蒸發而餘者，爲棕色或黃色之固體，頗與乾蒸石礫所得之柏油相似，加熱則熔，以其耐熱耐水，故常用於建築及防水工程中。

