

政治大學圖書館



A212828

大學叢書

有機化學實驗

原著 滿脫加
編改 蘭維希利亨
譯 孟心如



商務印書館發行
由國家圖書館數位化

中302

03

大學叢書

有機化學實驗

大學叢書委員會

委 員

丁燮林君	王世杰君	王雲五君
任鴻雋君	朱經農君	朱家驊君
李四光君	李建勛君	李書華君
李書田君	李聖五君	李權時君
余青松君	何炳松君	辛樹幟君
吳經熊君	吳澤霖君	周 仁君
周昌壽君	秉 志君	竺可楨君
胡 適君	胡庶華君	姜立夫君
翁之龍君	翁文灝君	馬君武君
馬寅初君	孫貴定君	徐誦明君
唐 鉞君	郭任遠君	陶孟和君
陳可忠君	陳裕光君	曹惠羣君
張伯苓君	梅貽琦君	程天放君
程演生君	馮友蘭君	傅斯年君
傅運森君	鄒 魯君	鄭貞文君
鄭振鐸君	劉秉麟君	黎照寰君
蔡元培君	蔣夢麟君	歐元懷君
顏任光君	顏福慶君	羅家倫君
	顧頡剛君	

大學叢書
有機化學實驗

加脫滿原 著
亨利希維蘭 改編
孟 如 譯



商務印書館發行

212828

序

近世有機化學之學程，於製造實習之先尤重理論解釋。本書用此實驗與理論並重之程序編為教本，故為世界名著之一。創著者為德國名化學家加脫滿氏。其後由德國名化學教授亨利希維蘭氏更定其編制之法。當未改編以前，原書出版在 1894 年至 1924 年，共三十一年間，計再版至十八次之多，英，法，美，意等國均有譯本，其銷行之廣可見。蓋其價值為世界各國所公認矣。自維蘭氏改編以後，由淺入深之序，益形精密，學者得此解悟更易，進步更捷。以是在德國全國各大學及工業大學之有機化學實習，莫不以本書為鵠的，其再版也更速於前。譯者曩習化學林大學即以是書為準繩。當時驚佩其善誘之功，裨益於實習者極鉅。即有志願譯為國文餉諸國內學者，為有機化學開一捷徑。然以我國化學名詞向無系統，其紛亂尤以有機化學為甚。屢思下筆輒復中輟。民國二十年先譯成 Riesenfeld 氏所著無機化學實習一書已將名詞略使就理。乃奮然著手本書，完成夙願；然不幸於一二八之際全稿悉被毀於閩北之戰役；如是停頓者幾二載。去歲承商務印書館囑再行編譯，費時一年始告就緒。譯名以教育部國立編譯館之化學命名原則為準。其能有通俗名稱者務必採用，以求明顯，再於書尾添加德華英名詞對照表，以便素習英文者之參考。化學一科雖久設於國校，然譯此實用之教本事等開山，非才當此重任，謬誤知所不免，海內專家糾而正之，所禱祀也。

民國二十五年二月譯者孟心如記

有機化學實驗

目次

甲 數項普通工作規則

反應速率及溫度·····	1
有機物質之純淨製法·····	4
一. 結晶處理·····	4
二. 蒸餾處理·····	16
昇華處理·····	29
用水蒸汽蒸餾處理·····	30
溶劑之蒸離法·····	33
振盪分離法 抽出法·····	35
應用壓縮氣類之工作法·····	39
加壓灼熱法·····	41
攪及搖盪法·····	43
露點測定法·····	45

乙 有機分析法

碳, 氫, 氮, 硫及鹵素之定性檢定法·····	49
--------------------------	----

有機元素分析法	55
I. 杜馬(Dumas)氏氮素檢定	55
II. 李比希(Liebig)氏碳素及氫素檢定法	60
(一) 不含他種元素時碳氫及氧之分析法	第 60 頁。
(二) 有氮素存在之分析法	第 66 頁。
(三) 有鹵素或硫素存在時之分析法	第 67 頁。
(四) 在小磁舟中之燃燒法	第 67 頁。
(五) 有鹼金族及土鹼金族存在之分析法	第 68 頁。
(六) 液體之燃燒法	第 68 頁。
III. 鹵素硫及其他元素之檢定法	70
(一) 用石灰法檢定鹵素之手續	第 71 頁。
(二) 布許 (M. Busch) 氏之鹵素檢定法	第 73 頁
(三) 卡留斯 (Carius) 氏之鹵素檢定法	第 74 頁。
(四) 卡留斯 (Carius) 氏之硫素檢定法	第 77 頁。
(五) 鹵素及硫素之同時檢定法	第 78 頁。
(六) 其他元素之檢定法	第 78 頁。
(七) 蔡賽而 (Zeisel) 氏之甲氧基股定量檢定法	第 78 頁。
(八) 弗洛因登貝格 (Freudenberg) 氏之乙醯基股定量檢定法	第 80 頁。
(九) 朱蓋夫-采雷維梯諾夫 (Tschugaeff-Zerewitinoff) 二氏之活性氫素檢定法	第 83 頁。
(十) 分子量檢定法	第 85 頁

丙 有機製造篇

傷害之預防	88
第一步設備	90

壹 氫氧基及氫素受鹵素之取代法 醇類 成油氣族

一. 由乙醇製造一溴乙烷	94
一溴甲烷 第 97 頁	
二. 由乙醇製造一碘乙烷	97
一碘甲烷 第 98 頁	
三. 由甲苯製造一氯甲苯	101
四. 一溴苯	105
對二溴苯 第 106 頁	
五. 由乙醇製造乙烯 1,2 二溴乙烷	109
六. 由 1,2 二溴乙烷製造乙二醇	116
七. 異乙酸戊酯	118
八. 由乙酸及氯製造一氯乙酸	118

貳 羧酸及其簡單衍生物

一. 酰氯類	121
(甲)乙酰氯 第 121 頁。 (乙)苯甲酰氯 第 121 頁。 乙酰苯 胺 第 124 頁。 過氧化二苯甲酰 第 125 頁。	
二. 乙酐	126
三. 乙酰胺	128
苯甲酰胺 第 130 頁	
四. 尿素及氨脲	131
(甲)用氧化熔融法製造氰酸鉀 第 131 頁。 (乙)尿素 第 131 頁 (丙)氨脲 第 132 頁。 (丁)溶液中之氰化物氧化法 第	

133 頁 (戊)由尿製造尿素(及脲酸)法 第 135 頁

五. 腈類..... 136

(甲)乙腈 第 136 頁。 (乙)苯腈 第 137 頁

六. 使腈鹼化成酸類..... 140

苯乙酸 第 140 頁

七. 酯..... 141

(甲)由乙酸及乙醇製造乙酸乙酯 第 141 頁。 苯甲酸乙酯 第 141 頁。 (乙)亞硝酸異戊酯 第 145 頁。 亞硝酸乙酯 第 146 頁; (丙)硝酸乙酯 第 147 頁; (丁)脂或植物油類之鹼化法 第 148 頁, 游離脂酸之製法 第 149 頁, 甘油 第 149 頁; (戊)由亞麻油製造硬亞麻油酸法 第 150 頁。 碘值之檢定 第 152 頁

八. 使羧酸類崩解成次低級之胺類..... 152

(甲)霍夫門(Hofmann)氏反應,由乙醯胺製造甲胺 第 152 頁。
(乙)庫而丟(Curtius)氏反應 第 153 頁。 三氮苯甲醯 第 154 頁。 氰酸苯酯 第 154 頁。 氨基甲酸苯酯 第 155 頁

叁 硝基化合物及其還原物質

一. 硝基甲烷..... 156

甲胺 第 158 頁, N-羥基甲胺 第 158 頁。 甲硝肟酸 第 159 頁。 雷酸銀 第 160 頁。 苯硝基乙烯 第 161 頁。

二. 芳香族烴之硝化處理 硝基苯及二硝基苯..... 162

(甲)硝基苯 第 162 頁。 (乙)二硝基苯 第 163 頁

三. 使硝基化合物還原成胺類.....	165
(甲)由硝基苯製造苯胺 第 165 頁。 二苯硫脲, 苯芥子油 第 169 頁。 (乙)由間二硝基苯製造間硝基苯胺 第 170 頁	
四. 苯胺.....	173
對氨基酚 第 175 頁。 亞硝基苯胺 第 176 頁	
五. 亞硝基苯.....	177
由苯胺及卡羅氏酸製造亞硝基苯 第 178 頁。 由苯胺及亞硝基苯製造偶氮苯 第 179 頁。 由苯胺及亞硝基苯製造氧化偶氮苯 第 181 頁	
六. 聯氮二苯及偶氮苯.....	181
(甲)聯氮二苯 第 181 頁。 (乙)由聯氮二苯製造偶氮苯 第 183 頁。 (丙)由聯氮二苯製造聯苯二胺 第 184 頁。 硝基苯還原法之機要 第 186 頁	
肆 磺酸類	
一. 由苯及硫酸製造苯一磺酸.....	188
二苯磺 第 188 頁。 苯磺醯氯 第 188 頁。 苯磺醯胺 第 189 頁, 苯磺醯羧酸 第 189 頁	
二. 對甲苯磺酸.....	190
三. β - 萘磺酸	191
四. 由苯胺及硫酸製造氨基苯磺酸.....	192
五. 2,4 二硝基 α - 萘酚-7-磺酸(萘酚黃 S).....	193
磺酚 第 198 頁	

伍 醛類

- 一. 甲醛..... 199
 所得甲醛溶液之含量檢定法 第 201 頁
- 二. 乙醛..... 202
 (甲)由乙醇製造法 第 202 頁。(乙)由乙炔製造法 第 205 頁
- 三. 由二氯甲苯製造苯甲醛..... 206
 三聚乙醛 第 212 頁 複聚乙醛 第 213 頁
- 四. 卡尼蔡羅(Cannizzaro)氏反應 由苯甲醛製造苯甲酸及苯甲醇... 215
- 五. 醯醛縮合法 由苯甲醛製造苯甲醇苯甲醯..... 217
 由安息香製造二苯二甲醯 第 217 頁。二苯乙醇酸 第 220 頁
- 六. 使氰化氫加着於醛類 由苯甲醛製造杏仁酸..... 222
- 七. 氨基丙酸..... 224
- 八. 貝而京(Perkin)氏合成法由苯甲醛及乙酸製造桂皮酸..... 226
 桂皮酸之加氫處理 第 228 頁 鈉汞齊 第 229 頁
- 九. 賴美-替滿(Reimer-Tiemann)二氏合成法 由酚及三氯甲烷製造
 水楊醛..... 230
 對酚甲醛 第 231 頁
 陸 酚類及醇體類 醇體醯體之互變異性
- 一. 使磺酸類轉化成酚 β 萘酚..... 233
 苯甲酸苯酯 第 235 頁。苯甲酸萘酯 第 236 頁。三溴酚
 第 236 頁

二. 酚類之甲基取代法.....	237
(甲)苯甲醚 第 237 頁。 (乙)萘甲醚 第 238 頁	
三. 鄰及對硝基酚.....	240
四. 考而貝(Kolbe) 氏之水楊酸合成法.....	242
五. 一種酮酸酯之合成法 丁酮酸乙酯.....	244
六. 戊二酮.....	246
苯丁二酮 第 247 頁	
七. 丙二酸二乙酯.....	247
乙基丙二酸酯 第 248 頁。 乙基丙二酸 第 248 頁。 由乙基 丙二酸製造丁酸 第 249 頁	
八. 苯硝基甲烷.....	250
(甲)酸式苯乙腈硝基鈉 第 250 頁。 (乙)鹼化成酸式苯硝基 甲烷鈉 第 250 頁	
醇體酮體互變異性(Keto-Enol-Tautomerie)概述.....	251
丁酮酸乙酯及丙二酸酯對於合成法之應用.....	257
柒 重氮化合物	
總論.....	261
甲 脂肪族重氮化合物	
一. 重氮甲烷.....	263
亞硝基甲脛 第 264 頁	
二. 重氮乙酸酯.....	267
(甲)氫氣化氨基乙酸乙酯 第 267 頁。 馬尿酸 第 269 頁。	

(乙)重氮乙酸酯 第 270 頁。 雙重氮乙酸 第 272 頁

乙 芳香族重氮化合物

三. 苯胺之重氮化處理 由苯胺製酚 重氮化合物之異性體…………… 274

(甲)重氮鹽溶液之製法 第 274 頁 (乙)重氮鹽溶液受煮之轉化成酚 第 275 頁。 (丙)固態氯化重氮苯 第 277 頁。 硝酸重氮苯 第 277 頁。 過溴化重氮苯 第 279 頁。 疊氮苯 第 279 頁。 (丁)對硝基苯背重氮酸鈉 第 280 頁

四. 碘苯 由苯胺製苯法…………… 281

(甲)碘苯 第 281 頁。 (乙)苯 第 282 頁。 二氯化碘苯 第 283 頁。 亞碘氧基苯 第 283 頁。 碘氧基苯 第 284 頁。

五. 由對甲苯胺製造對甲苯甲腈[桑德美亦(Sandmeyer)氏反應]… 285

苯甲腈 第 286 頁。 對甲苯甲酸 第 286 頁

六. 由對硝基苯胺製造氨基苯次肼酸…………… 288

對硝基苯次肼酸 第 288 頁

七. 苯肼…………… 290

由苯肼製造苯 第 293 頁。 費孝氏之吡啶合成法 第 294 頁

八. 偶氮染料之製造…………… 294

(甲)葵黃 第 294 頁。 (乙)剛哥紅 第 297 頁。 (丙) β 萘酚橙 第 298 頁。 重氮氨基苯及對氨基偶氮苯 第 298 頁

重氮化合物之配偶反應…………… 300

捌 醌式化合物

一. 由苯胺製造苯二醌…………… 303

苯二酚 第 305 頁。 苯胺基醌 第 306 頁。 苯醌合苯二酚
第 308 頁

二. 對亞硝基苯胺二甲烷..... 309

由對亞硝基苯胺二甲烷製造二甲胺及對亞硝基酚 第 311 頁

三. 對氨基苯胺二甲烷..... 312

胡而斯台 (Wurster) 氏紅 第 314 頁。 平特歇特萊 (Bindschedler) 氏綠 第 316 頁。 次甲基藍 第 317 頁

四. 鹽基性三苯基甲烷染料..... 319

(甲)由苯甲醛及苯胺二甲烷製造孔雀石綠 第 319 頁。 二氧化鉛 第 320 頁。 (乙)由米乞而 (Michler) 氏酮及苯胺二甲烷製造晶體紫 第 321 頁

五. 螢光染料及曙色染料..... 322

三苯基甲烷染料之理論概述..... 323

六. 茜素..... 329

玖 格李那特 (Grignard) 氏及弗里特而-克拉夫脫

(Friedel-Crafts) 氏之合成法 有機基

格李那特 (Grignard) 氏反應

一. 醇類製造法..... 332

(甲)由苯甲醛及溴化苯鎂製造二苯基甲醇 第 332 頁。 (乙)

由苯甲酸乙酯及溴化苯鎂製造三苯基甲醇 第 333 頁

二. 由一種腓合成製造一種酮 苯乙酮..... 224

弗里特而-克拉夫脫 (Friedel-Crafts) 氏之合成法

- 三. 酮類合成法..... 338
 (甲) 由苯甲醯氯及苯製造二苯甲酮 第 338 頁。 貝克門 (Beckmann) 氏轉位法製造苯甲醯苯胺 第 339 頁。 (乙) 由苯及乙酐製造苯乙酮 第 341 頁
- 四. 由苯及四氯化碳製造三苯基氯甲烷..... 341
- 五. 加脫滿-考黑 (Gattermann-Koch) 二氏之醛類合成法 對甲苯甲醯荷許 (Hoesch) 氏合成法..... 342
 由樹脂醇及乙腈製造 2,4 二羥苯乙酮 第 344 頁
- 六. 由苯二甲酐及雞納皮醇製雞納色素..... 344
 有機基
- 七. 六苯基乙烷..... 349
- 八. 四苯基肼..... 352
 二苯亞硝酸胺 第 355 頁
- 拾 雜環族化合物
- 一. 吡啶衍生物..... 357
 (甲) 漢刺許 (Hantzsch) 氏三甲吡啶合成法 第 357 頁。 (乙) α 氨基吡啶 第 361 頁
- 二. 喹啉..... 362
 (甲) 斯克勞潑 (Skraup) 氏喹啉合成法 第 362 頁。 (乙) 豆勃奈-密萊 (Doebner-Miller) 二氏甲喹啉合成法 第 363 頁
- 三. 靛藍..... 365
 苯氨基乙酸 第 365 頁。 脛吡啶灼熔法 第 365 頁。 靛藍甕

染液 第 369 頁。 除氫靛藍 第 370 頁

拾壹 加氫及還原

- 一. 用鈀素執行接觸加氫法..... 372
 (甲)用斯基泰(Skita)氏之膠質觸媒法 第 372 頁。 氧化鉑之製法 第 375 頁。 (乙)用遞傳觸媒加氫法 第 376 頁
- 二. 用鎳素執行接觸加氫法 環己醇..... 376
 環己烷 第 378 頁
- 三. 碳醯基化合物中氧素受氫素之代換法[克萊門生(Clemmensen)氏還原法] 380
 (甲)由苯乙酮製造乙苯 第 380 頁。 (乙)由二苯二甲酮製造雙苄基 第 380 頁

拾貳 天然物質

- 一. 糠醛..... 381
- 二. 由蔗糖製造右葡萄糖..... 383
- 三. 用轉化酵素使蔗糖分裂法..... 384
- 四. β 五乙醯葡萄糖及 α 乙醯溴葡萄糖..... 386
- 五. 由牛乳製造乳糖及乾酪素..... 387
 乾酪素之酸加水分解 第 388 頁
- 六. 由乳糖製造右分解乳糖..... 388
 黏液酸 第 389 頁。 吡咯 第 389 頁
- 七. 八乙醯纖維乙醯及纖維乙醯..... 390
 關於醯類之數項註解..... 391

八. 澱粉及酒精性醱酵之糖化法.....	396
九. 由動物膠製造氫氯化右蛋白黏膠素.....	399
十. 由茶製造咖啡鹼.....	401
十一. 由菸汁製造菸鹼.....	401
十二. 由牛血製造血球晶素.....	403
十三. 牛膽之主要成分.....	406
甘膽酸 第 406 頁。 膽汁酸 第 407 頁。 失氧膽汁酸, 脂酸 類, 膽汁醇 第 408 頁	
使用有機化學參考書籍之簡單指導.....	413
參考製造品.....	417
按杜馬 (Dumas) 氏之氮素測定計算表.....	420
索引.....	423
德華英名詞對照表.....	433

本書所用西文縮寫之解釋

A. = Liebigs Annalen

A. ch = Annales de chimie et de physique

Am. Soc. = Journal of the American Chemical Society

B. = Berichte der Deutsch. chem. Gesellschaft

Bl. = Bulletin de la société chimique de France

C. = Chem. Centralblatt

H. = Hoppe-Seylers Zeitschrift für Physiolog. Chemie

Helv. = Helvetica chimica acta

J. pr. = Journal für praktische Chemie

M. = Monatshefte für Chemie

Rec. = Recueil des trav. chim. des Pays-Bas

Soc. = Journal of the Chemical Society of London

Z. Ang. = Zeitschrift für angewandte Chemie

本書所用度量衡之譯名

米 = m

仟克 = kg

升 = l

分米 = dm

克 = g

立厘米 = ccm (c.c.)

厘米 = cm

分克 = dg

毫米 = mm

厘克 = cg

毫克 = mg

溫度均屬攝氏度

有機化學實驗

甲 數項普通工作規則

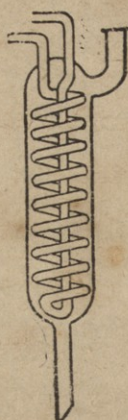
反應速率及溫度 無機分析實習中之反應，其與有機化學反應之區別，最主要者，爲其進行速率之不同。在無機分析實習中之反應，可謂皆屬於具不可測量迅速進行之游子反應 (Ionenreaktion)；而諸有機物質之複分解則每多極爲遲緩，因此乃需要較高之溫度，以求達到促速製造之目的。如將溫度增高 10° ，即能使反應速率約增進二至三倍。試將當 20° 溫度之速率名之曰 v ，則當其在 80° 時，平均計能增速爲 $v \cdot 2.5^6$ 。按此可知一種反應當其在沸熱酒精中之速率，較其在室內溫度時約計能增速 250 倍。

由於上述原則，故於多數有機物質之複分解，皆用灼熱溶液，大多在沸熱溫度執行之。

溶劑 (Lösungsmittel) 之蒸汽宜利用一裝置於反應器皿上，應用冷水流冷卻之冷凝器凝縮之，仍使其永永迴流入反應器皿中。

求使一種溶液化濃，則宜使溶劑經一斜置向下之冷凝器蒸發之。

對於是項工作，以用各式構造之蛇形管冷凝器較李比希氏式 (Liebig) 冷凝器爲優妥，然此種冷凝器又不適宜於用作迴流冷凝器，蓋因在蛇形管中，每於蒸汽及外部空氣之間能產生一液體層故也。狄姆羅脫氏 (Dimroth) 構成一種冷凝器，能適用上述兩種工作法，至爲優良，其構造原則係將冷水通導於蛇形管內(第一圖)。求防止水蒸汽之凝附於蛇形冷凝管，故於上部管口更宜附接一氯化鈣管。



第 1 圖

如所用溶劑，其沸點在 100° 以上者，則可用一廣而且長之玻璃管(溢導管 Steigrohr) 以代水冷凝器。

使冷凝器與反應器相連接，宜用一能嚴密栓閉之軟木塞，於鑽孔之前，又宜先用軟木壓榨機 (Korkpress) 壓軟。關於軟木鑽孔機腔徑之選擇，必須稍較小於所插玻璃管之穿徑。鑽孔之手續係將先曾在本生燈焰上灼熱之鑽孔機，自軟木塞之較小一面，筆直鑽透之，以實習桌爲墊板。

應用膠棉 (Kollodium) 以求密封栓塞之方法，宜力求避免爲宜。凡須與沸熱有機溶劑蒸汽相接觸之工作，皆不宜應用橡皮塞，緣橡皮塞遇此能自強行膨漲，且有若干溶解性成分之溶解，每致生沾污反應溶液之弊。

外部冷卻法 多種反應，其於進行時能生強大之熱量游離者，必須設法緩和之。再則又如製造具易解化性物質，其當較高溫度有危險性者，每須將反應混合物施以謹慎之冷卻。至於所宜保持之冷卻度殊各不

同，須按需要除離之熱量及與反應所需之有關係溫度而定。可用長流冷水(8—12°)，與少量水調和搗成碎屑之冰，冰與食鹽之混劑(0至—20°)，及固態碳酸與醚或丙酮調成之混劑(至—80°)冷卻之。液態空氣在有機製造工作中，普通殊鮮應用。應用最廣之冷劑製法，係取冰先在磨冰器或金屬乳鉢中研成碎屑，繼以約 $\frac{1}{3}$ 量之生鹽，用小木鏟妥加攪調和透。是項工作最佳宜在平底淺玻璃皿或淺搪磁罐中執行之。

欲使冷混劑能保持其冷卻效率至數小時，甚且經過夜之久長時間，則可將其貯存於“保溫瓶”中 (Thermosflasche)，藉此即能使深插其中之試管內物體，得獲久時之保存於低溫度矣。如有鉅量物質之需要冷卻，則又得應用辟卡特氏 (Piccard) 之絕緣器 (Isoliergefäß) 亦能得同樣功效。是項絕緣器可用兩個承濾液杯組造之，外部承濾液杯之底部蓄以矽藻土，使直坐於此大承濾液杯中央之較小承濾液杯，其口緣適與外部大承濾液杯口緣達等高度為標準，再於內外兩承濾液杯之隔層中亦滿灌以矽藻土，併於齊口部用瀝青密封之。

在有機工作中，普通對於濃度比率殊鮮加以顧慮者。僅於若干特殊情形下(例如內分子性轉位作用 intramolekulare Umlagerung)，遇高級反應之有多種分子類——大多有兩種分子——參加者，則亦須加以注意。蓋以二分子性反應之速率，按分子運動原則，必與已溶解分子之相對互撞數成正比例，故按濃度之積計為：

$$v = C_A \cdot C_B \cdot K \quad (K = \text{速率常數})$$

觀此可知，除因特殊原因聲明以外之一切工作，均以應用高濃度之反應

溶液爲宜。

總之，如將濃度減低至一半，四分之一或十分之一，實即等於將反應速率延緩至四，十六及一百倍。

有機物質之純淨製法

凡諸製造工作之目的物，大多爲固態結晶狀物，或係液體，間亦有屬氣體者。以有機物質之反應過程變化多端，與大多數無機化學反應適呈絕對相反之性質，故極難使一種反應僅由一個方向進行以求達到一個目的物，而必皆有種種副反應之同時產生。因此求自反應混合劑中，析出一勻淨之物質，雖增艱難，而此事亦即爲製造實習中最主要之工作也。析離之工作，往往係求使多種混存而均有提取必要之化學物質，各自分離者，又有求製獲損失最少之目的物，而須將雜混之不結晶性隨屬質，例如所謂樹脂類或黏質類等物除離者。此類物質實亦係副產品——間亦有屬於正產品者——，惟其產生之原由及性質多未加以研究，在模範有機化學中對此，迄今尙僅得極淺薄之解決焉。

諸凡一切不期望之隨屬質，必須施行最慎密之處理，使與所要求之製品相分離。關於此項問題，根本有兩種方法可以達到解決之目的，是爲：(一)結晶處理(二)蒸餾處理。

一 結晶處理

原則 在任何反應時，直接或將溶液經化濃處理，待其冷卻後分泌所得，具多少不等純度之固態結晶性物質，普通皆視之爲粗製品。有機物質之結晶速率，限度至相懸殊，且又具極強之化成過飽和溶液作用。雖用“接種法”(Animpfen)，另取晶體一粒投入溶液，以求解除其過

飽和作用，然於冷飽和溶液則其平衡之恢復仍多異常遲緩。其原因仍係由結晶速率之相異所致。因此每須將溶液經多個小時之靜置，然後始能獲得全量之粗製物者。

最簡單(而應用最廣)之複結晶處理(Umkristallisation)方法，宜將粗製物溶解於適當溶劑中，製成一熱飽和溶液，冷卻之，即能使該項物質化成較為純淨之品質，重行結晶析出。執行本項方法之有效條件，為一切隨扈質之溶解度，必須較高於該目的物之溶解度，俾能仍自溶存於冷卻之溶液(母液 Mutterlauge)中。

是項不同溶解度之原理，亦可按相反的意義利用之，以求達到析離之目的，蓋賴此亦能使具較低溶解度之副產品，在適當溶劑之飽和度溶液中，與目的物相分離也。然以此項溶液對於副產物始終皆具飽和度，故由於本法，決不復能如上述情形之僅由一次手續，即得純淨之目的物也。

由熱飽和溶液執行複結晶處理，有一點最關重要，是為溶解度之溫度曲線，其趨勢愈直愈佳，即謂溶劑之溶解力隨溫度之增高，強自增大故也。僅於此種條件下，方能使所加入之物質，自溶液中獲得最高之提取量。

按此可知選擇適當之溶劑，實與執行複結晶處理，具極大之關係。普通應用最廣之溶劑計為次列數種：

水，乙醇，甲醇，醚，丙酮 (Aceton)，冰醋酸 (Eisessig)，乙酸乙酯 (Essigester)，苯，易沸石油 (或名石油醚) (Petroläther)，三氯甲烷 (Chloroform)，二硫化碳。

67年7月 誌誌

對於具特殊難溶解性之物質，亦有用蟻酸，吡啶 (Pyridin)，一溴苯 (Brombenzol) 硝基苯 (Nitrobenzol)，間或更有應用酚 (Phenol)，苯甲酸酯 (Benzoessäureester)，苯胺 (Anilin)，二氧陸園 (Dioxan) 等物為溶劑者。在受溶解物之構造及溶劑之構造間，按拉丁古諺“類似者能溶於類似之物中”(similia similibus solvuntur) 之原則，實具明顯的關係。故顯然易見者如含有氫氧基之物質(例如糖，羧酸類)能溶於水，又如碳氫化物(烴)之能溶於苯及易沸石油，較其溶解於醇類性為易。

上述之定律，普通僅得適用於簡單之有機化合物而得確實之保障，至於繁複之化合物，則又具種種複雜性質，如未獲豐富之經驗，則宜按上列各種溶劑，逐個試驗之。醇為應用最廣之溶劑，照例即取為首次之試驗劑，然後按次序用水，苯及易沸石油等物逐步試驗之。普通可謂，諸有機物質通常應用最廣之溶劑，以苯，三氯甲烷及醚具最強之溶解力，易沸石油及水具較緩和之溶解力。雖則上述之次序不免受多種物質之破壞，然於普通試驗仍能藉以求得相當之把握點。故如有一種物質其在醇內具難溶解性，則可採用第一股諸強溶劑試驗之，又如具過易溶解性者，則宜採用第二股諸溶劑試驗之。對於難溶解性物質往往又能選取一種屬於同一類，具較高沸點之同系物 (Homolog) 以相替代，例如以戊醇 (Amylalkohol) 或丙醇 (Propylalkohol) 以代具低沸點之醇類，又如以甲苯 (Toluol) 或二甲苯 (Xylol) 以代苯，蓋由於所增之沸熱溫度，亦即能增進其溶解度故也。

當製造一種物質時，常能遇到一種現象，蓋為所製之物，每能成為一種非晶體之粗製品，一部分呈樹脂狀，一部分呈絮狀之性質，然經用

相當溶劑之浸理，或經直接複結晶處理，即能使其變呈結晶狀。按此可知同一種物質當其呈非晶體及結晶狀態時，其溶解度乃各不相同，且以呈非晶體製品之溶解性必皆較易於呈結晶狀者。

對於鹽類之普通定律，則為其易溶於水，尚能溶於醇類，丙酮及三氯甲烷，至於醚，易沸石油，苯則均不能生溶解作用。因此諸有機酸類得用鹼金物之水溶液，而諸有機鹽基類則可用酸類之水溶液，由一種中性物質例如醚之混合體中將其提出。

如遇物質，其對於任何溶劑，均不能達到中強溶解度，而必係具過易或過難溶解性者，則宜取不同的溶劑配合應用，實為淨提工作中極有價值之輔助劑。凡諸取以配合應用之溶劑，必須具互相混合性。應用最廣者計如：

醇，冰醋酸，丙酮與水——

醚，丙酮，苯，三氯甲烷與易沸石油——

吡啶與水，醇或醚——

且於配合時，宜取冷或熱濃溶液，以稀釋劑逐漸滴和，至適產生混濁狀，經靜置或用銳邊玻箸擦磨，以促進結晶產生作用。待結晶作用既已發動，乃可再繼續小心稀釋之。以大量具弱溶解性物劑一次加入溶液，使溶解性物質發生沉澱之手續，殊屬差誤。

各種從未做過之工作手續，宜先於試管中，經前試驗預試之，諸實習生務須自始即習慣於此種工作程序。

水溶液類得用玻璃燒杯為濾過液體之蓄集器，至於有機溶劑則又宜用三角瓶（或名愛倫美亦瓶 Erlenmeyerkolben），蓋藉此可以防止

蒸發，而避免附結硬塊之發生故也。求於觀察時即能檢查結晶質之是否均勻，務須避免擾亂結晶作用之現像，俾能長成完善之結晶體。普通認為以溶液經驟然劇冷所得精細結晶體，具特殊純淨之品質，此種觀念實係一種謬見，蓋由於極大表面，其吸着副產品之機會，實遠較產生巨大單獨體強大也。按此故諸有機化學家祇須察視晶體生長之完美度，即可藉以推測該項物質之是否純淨，實係一簡妥之方法。此種檢驗可用簡單放大鏡或顯微鏡——僅須放大至 50—100 倍——即能達到目的，殊屬一種不可忽視之工作。

如一種溶液其當室內溫度能達到飽和度者，則可將其貯器浸於冰水或冷混劑中，即能更加增進結晶質之數量。

具低溶點之物質，當以其熱飽和溶液冷卻時，每多有分泌成油狀物體者。如遇此種情形，須將溶液再稍行稀釋。再則宜施以緩徐之冷卻處理，將貯有熱溶液之燒瓶浸於一貯有具同溫度水之大燒杯中，待其徐自冷卻。物質之具難結晶性者，必須留存一小部分，以使用作“接種晶體”(Impfkristall)。祇須於溶液尚未完全冷卻時，用玻璃筯擦磨，同時以此項接種晶體投入，即能賴此避免難結晶之弊。

工作之實施 製造熱飽和溶液，最佳宜將需受純淨處理之物質，貯於一短頸圓燒瓶中，以少量溶劑加入，灼至沸煮，再徐徐逐次添加小量溶劑，以達到完全溶解度為止。因粗製物質中每多含有不溶解性雜質，故於執行溶解處理時，須加詳察，該需受複結晶處理之化合物質，於何時或是否能完全溶解於溶液中。多種物質因具解化性，故煮理之時間，不宜過於長久。應用具低於 80° 沸點之溶劑，宜備迴流冷凝器，在沸煮之

水蒸釜上灼熱之；所加和之溶劑，得用漏斗注經冷凝器，送入燒瓶中。當執行大規模工作時，更宜於燒瓶口備一雙管分溜管（Doppelrohr-Aufsatz）（安許刺氏 Anschütz 氏）（觀後第三十三圖），由是能隨時得添注溶劑或固態物質。在角部之管與一斜置之冷凝器相連接，至於直立之管口，即為藉以添注之處，則用軟木塞密栓之。

水及其他沸點在 80° 以上溶劑，最佳宜用石棉襯底坐於巴百氏漏斗（Babosche Trichter）中，或於石棉鐵絲網上灼熱之。如該溶劑之沸點遠較高於水（ $>20^{\circ}$ ），則因冷凝器易生碎裂之害，宜以溫水灌輸，或用一廣長之玻璃管（空氣冷凝器 Luftkühler）以相替代，於應用時又宜以濕濾紙置於管上。對於試管試驗之執行迴流處理，以用所謂冷凝管栓（Kühlzapfen）者，最為便利。此器係一約長 15 釐米及具 6—8 毫米穿徑之玻璃管，其一端熔融閉塞之。在距離該管另一端約 3 釐米處，再取一約長 3 釐米，較細之玻璃管熔着，使呈正角形之組合，再將其向較長一側熔成灣形，以使用一鐵環將其懸挂，另用一細橡皮管將冷卻水導去，至於冷卻水之通入，則又再取一較細，而亦呈同樣灣形之玻璃管，插入此粗玻管中，直插至接近管底部，併於此細玻璃管上套着一小段橡皮管，使其牢插於粗玻璃管內，冷水即自此通入。是種簡便之冷凝器，插於一具有鑽孔之軟木塞上，栓着於試管。

求防止最可厭惡之沸騰稽延（Siedeverzug）作用，宜於未煮沸以前取若干沸騰小石塊（具半粒豌豆大小之碎陶塊）投入燒瓶，至該項沸騰小石塊失其效用時，可另換新石塊相替代（切勿以之投入灼熱過強之溶液中！）。當以鉅量物品工作，而發生過強之激濺時，則又宜用木幹投

入液中以遏止之。

欲求將每易粘着於無色物質之有色雜質除去，宜以數刀尖量之動物炭或特製之木炭加入熱飽和溶液，再經短時之繼續煮理。因自炭中逸出之空氣，能致極強烈之發生沫泡作用，故於加和時，務必小心從事，並宜同時施以搖蕩。至於水溶液中之有色隨扈質，則以其具膠體性，故最易受炭之吸着除離。

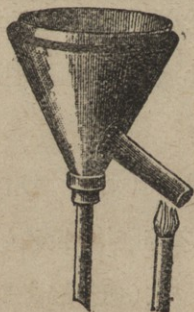
清濾處理 結晶溶液雖曾經除色炭之處理，仍不完全澄清，故須將其濾過澄清之。普通以用褶襖濾紙較尋常圓濾紙為佳，因普通玻璃漏斗之角度，大多不甚準確，故求使濾紙密合起見，宜於最後四分之一之褶紋，褶成較小角度，而以較大之錐形套以供清濾之用。

在有機製造工作中，僅以具易滲透性有“粒狀”面之濾紙堪供應用。

往往由於極濃之溶液中，因受冷卻，當濾過之際，其溶解物質每已能結晶分泌於漏斗中，乃致生阻礙繼續濾過之弊。是種弊點得用一具短（ $\frac{1}{2}$ —1 釐米）洩導管之漏斗（第 2 圖）稍稍補救之。最佳則宜應用所謂保溫漏斗（Heisswassertrichter）（或名熱水漏斗）（第 3 圖）者，於漏斗



第 2 圖



第 3 圖



第 4 圖



第 5 圖

清濾面外部鐵皮套筒中，以沸水灼熱之。遇易燃燒性溶劑則須將灼熱火焰先行熄閉。蒸汽保温漏斗(Dampftrichter) (如第4圖)亦具優良之應用功效。如僅有小量液體須經清濾，則可將空漏斗在火焰上先行烘熱，或又可取酒精少許將套坐於漏斗內之濾紙滴濕，燃着，併將漏斗平置旋轉，至濾紙開始發生化炭現象為止。

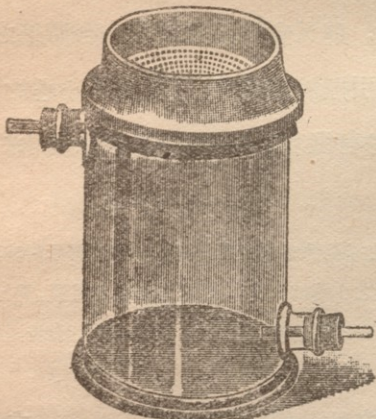
再每遇具難濾過性之水溶液，則又宜採用先貯有密合濾紙之磁製吸濾漏斗，經吸引將溶液濾過。吸引瓶於應用前，必須先經小心的溫熱，最佳之溫熱法，可將瓶浸坐於一貯有溫水之搪磁罐中，徐徐將水灼至沸度。

如於清濾一種溶液之際，因物質之結晶致濾紙受其阻塞，不宜將濾紙刺破以求通導。而宜將濾紙正浸於一貯有新鮮溶劑之小燒杯中煮熱，使已分泌之結晶體，重行溶解，且又仍用此舊濾紙將稀釋之溶液濾過。至於濾過液體之全部，當然須重行蒸發至相當濃度，以待其發生結晶作用。

求於複結晶處理時獲得美麗之結晶體，則必須將濾過集獲之液體，其大多數當清濾時每已發生微量結晶體分泌者，重行灼熱使其化為澄清溶液，絕不受外界擾亂，靜待其漸自冷卻。

結晶體之分離 絕對不能用尋常清濾處理，必須在濾紙上經吸濾方能達到目的。濾液之具強鹼或酸性者，則又宜濾集於玻璃棉或石棉上，最佳更得用蓄脫氏 (Schott) 濾器，係一種鑽孔之玻璃，執行吸濾工作。分離鉅量之物質，宜用別許納氏 (Büchner) 漏斗，即所謂吸濾漏斗者 (第5圖)，可按所需濾過物質量之多寡，選擇適當容積之漏斗。以數克物質而用具六或更多釐米穿徑之吸濾漏斗執行吸濾工作，實屬根本差誤。遇極鉅量之物質，則又宜用第6圖所指示之吸濾承液杯

(Saugstutze)。濾集小量 (5 克或更較少) 物質則宜用維脫氏(Witt) 濾板 (Filterplatte) (第 7 圖) 以代磁製之吸濾漏斗。其優點蓋能便利檢查器皿之純潔度，而諸磁製吸濾漏斗係不透明物體，檢查遠較困難，再則是項濾板之底部面積甚小，故於洗滌濾集之沉澱時，僅須應用遠較微少之溶劑量。



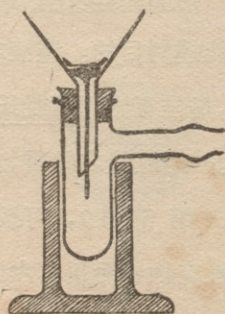
第 6 圖



第 7 圖

濾紙之密貼法，係取濾紙一小方，捺於濾板上沿濾板之邊緣屈折，然後用剪刀將濾紙剪成較濾板穿徑約巨 2—3 毫米之圓形體。用溶劑少許將濾紙滴溼，取一圓頭玻管密貼壓着於濾板，如遇面積較大之濾板則又可用指甲捺貼，將一切小綫紋捺平。

當取極少量物質如數釐克或更較少者執行清濾工作，則可用一玻璃板之具 0.5—1 釐米穿徑者為承濾紙板。此物之製法頗為簡易，係取一細玻管將其一端在鼓風焰上灼軟迅即壓捺於一鐵板上，即能將玻管端壓成圓片形 (狄坡而特 Diepolder 法)。玻管之細及長度，以能將其



第 8 圖

插入極小漏斗之洩導管，併須透出管口為標準。玻璃板上密貼一張稍較巨之濾紙用作濾襯層(第8圖)。

求使吸集之物質與濾板相分離，可將漏斗倒坐於一磁皿或錶面玻璃中，用一細玻管或銅絲將濾板連同吸集之物質一併頂落承器中；如係狄坡而特氏式之“玻濾板”，則可直接將其玻管尾部推出漏斗。濾板可用鑷子夾離，濾紙則須待乾後方得除離，至於沾附在漏斗上之物質，則可用一剪成斜形之小紙板將其括下。

在吸濾時係用吸引瓶 (Saugflasche) 為濾過液之承接器；其大小得按溶液容積之多寡選擇之。清濾小量溶液則又宜用各種大小之吸引管 (Saugröhrchen) (第8圖)，極為便利。是項吸引管得插坐於鉛製座，或鑽有各種不同大小穿徑管窟之木塊中。

製造分析純淨之物質實具重大之工作價值，故諸有機實習生對於清濾之技術，務須加以最大之注意。

當結晶處理時，每有直接將晶體連同母液傾注於陶盤，然後再將晶體洗滌之方法，實屬根本差誤。開始學習有機製造之實習生，必須自始即慣習於定量的工作。工作之成績並不以所製物品種類之多寡為標準，而須以慎密之工作及能明瞭各個反應之原則為效果。

由於上述理由，故諸“母液”並不能忽視之為廢料棄去。雖則其關係須具科學研究能力之有機化學家方能明瞭，然於初學製造者，亦必須了解究能自此更提出何種物質，及何以能提出之原理。

按此故須將濾集液再經蒸去一部分溶劑，使其仍復化成一(冷)過飽和溶液，而藉以達到第二次結晶作用之目的，且每亦有更能再經一次繼續處理者，由本項手續所得晶體，照例必須再將其溶解於新鮮溶劑，重行復結晶處理提淨(由其熔點檢測之！)。

關於結晶狀沉澱之洗滌，以求除離所沾附之母液，此種工作尙尙有次述數點須加注意。洗滌必須應用原來溶劑，且以其對於該項集獲物雖在冷卻時，即已具多少不等之溶解力，以致發生損失，故其應用量愈愈少愈佳。當後洗滌時，不宜執行吸引濾過法；而須先將沉澱用溶劑滴濕，然後以吸引唧筒接着。

凡諸置於水注唧筒前之伏而夫 (Woulf) 瓶(或名三口瓶)或吸引瓶，最佳亦設設備一調整管塞，賴此不僅能得簡妥之隔離吸引作用，併可隨時改變瓶內之低壓力。

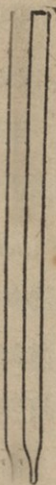
遇物質其在冷卻度即已具易溶解性，則洗滌所用之溶劑須先在冷混劑中冷卻，然後取供洗滌之用。

如所用溶劑係具易揮發性，則當晶體沉澱雖已無液體之滴落，而尙有母液沾着時，不宜以空氣吸過。否則母液中所含雜質，亦將生分泌作用，因此對於具易溶解性物質在後洗滌時，不能確實將一切雜質悉行洗除矣。

小量物質可將溶劑滴注洗滌之。按此宜用所謂滴液管者(第9圖)，此物係一引成不過於細小之毛細玻管，在多種反應時獲有優妥之應用，賴此乃可得清潔之工作效率。

往往可以察見一種方法，係將物質之溶液，置於結晶皿中蒸發至乾，或待其自行蒸發以求達到提淨之目的者；此種方法當然不能成立，蓋由此並未能將一切雜質除離也。

物質之乾燥處理 凡純淨之製品必須將一切沾附之溶劑完全除盡。無感覺性之物質最妥宜置於濾紙中，在潔淨之襯墊上，當室內溫度靜置空氣中一、二天待其自行乾燥。具高熔點性物質則可貯入烘乾箱或水蒸釜上烘蒸，以促速溶劑之蒸逸，然於處理時仍以小心爲宜。



第9圖

最穩妥——專用以乾燥分析製品者——之乾燥法，則為應用內貯濃硫酸之真空乾燥器（*Vakuumsiccator*）。且以老式轄亨萊氏（*Scheibler*）式器尤為合用。

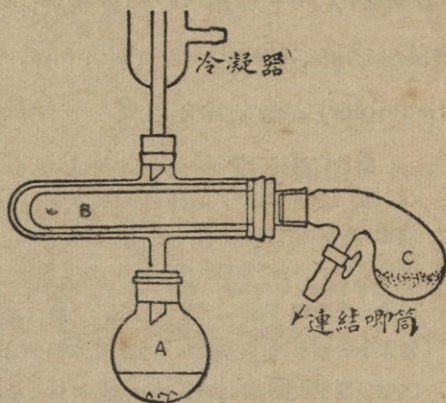
對於密封乾燥器頂蓋所用脂肪之稠密度，關係甚為重大；最佳宜用無水羊毛脂（*adeps lanae anhydricus*）或取等分牛脂及礦脂（*Vaseline*）配合之混合脂。兩端燒圓，連帶封閉管塞之管，宜用甘油少許塗溼，然後插入先已栓着於乾燥器側部管口之橡皮管中。一切組合務必極其嚴密。承置板係一具有三短足，面上有多個圓孔之磁板，藉以承置小磁皿，錶面玻璃等物。使此項承置板不至發生左右移動之弊，得取三塊切成相當大小之軟木塊，緊塞於承置板與乾燥器壁間。當開放管塞取消真空時，求防止所吸入之空氣發生吹動器內物質之弊，宜於管口及承置板間，牢隔一硬紙板或紙片。再則又可取濾紙一小塊，於管塞開放以前，附置於管之外口部，則當管塞旋開時因真空之吸力，將其吸着於管口，即可阻礙外部空氣勿使猛烈吸入器內，藉以緩和空氣之激動力。

求使鼓入之空氣具乾燥度，可於管塞管外口更連接一直形氯化鈣管，其兩端必須用玻璃棉或更佳用棉花慎妥塞好。乾燥器內之貯硫酸部，因其須常受移動，故宜另取玻璃碎塊，例如斷玻管，碎玻塞等物或（曾用稀鹽酸煮過併又乾燥之）浮石塊貯入，以達到器內酸高度為止，藉此乃可避免移動時生激盪之弊。所貯濃硫酸宜時時換新。至於分析工作則又必須另用一特備之真空乾燥器。

求增強對於水之乾燥作用，又可以在承置板上另置一貯有固態工業用苛性鉀之小皿。除三氯甲烷，苯，易沸石油及二硫化碳以外諸溶劑之大多數，均能受其吸收。至於求使物質其不能在空氣中乾燥者，與上述四種溶劑相分離，則可在乾燥器內承置板上貯物質器傍，另置一貯有石蠟屑之淺皿。

按照規則，凡諸真空乾燥器，其於經過一夜後，不能保持其原來真空度者（用流體壓力計 *Manometer* 測驗之）不宜應用。工作時祇須經一次真空處理，即可靜置過夜，如在唧筒上執行久長之吸引，實屬無益的耗費水量。

多種物質所含之水或其他溶劑，每具極堅固之結合力，當室內溫度下，雖在真空中亦不能將其除離。因此乃須於真空中加以較高溫度使生乾燥作用，按法宜將物質貯入一小圓燒瓶中，坐浸於水蒸釜或油蒸釜內漸漸灼熱，至不復發生重量減輕為止。有一種所謂乾燥小槍 (Trockenpistole) (第10圖)者，其應用尤為便利。A瓶內液體受灼煮沸，所生蒸汽將內部閘管B灼熱，B管內置一小磁舟，需受烘乾之物質即貯於舟中。C瓶內貯以乾燥劑，對於水及酒精用 P_2O_5 ，至於其他蒸汽類則用固態石蠟。灼熱液體各按所需要之溫度得用三氯甲烷 (66°)，水 (100°)，甲苯 (111°)，二甲苯 (140°)等物。



第 10 圖

欲求自難揮發性溶劑如冰醋酸，二甲苯，高沸性易沸石油，硝基苯等物中執行複結晶處理，宜於乾燥處理之前，先用一種具易除離性之溶劑，例如醚，苯，汽油 (Gasolin) 等物將前者洗去。普通在冰醋酸或硝基苯中具難溶性之物質亦均難溶於醚。

二 蒸餾處理

利用蒸餾之清潔處理法，係使物質化為蒸汽狀導出，冷卻之使其仍凝成液態或固態集團狀另集一處。執行本種清潔處理法之先決點，則為該項物質必須當其沸煮熱度尙具充分之穩定度。至於沸煮熱度，則又能在真空中執行蒸發處理而減低之。在普通水注唧筒所能達到之真空度 (12毫米)中之沸點，與其在大氣壓下之比較，平均計能降減 $100-120^\circ$ 之

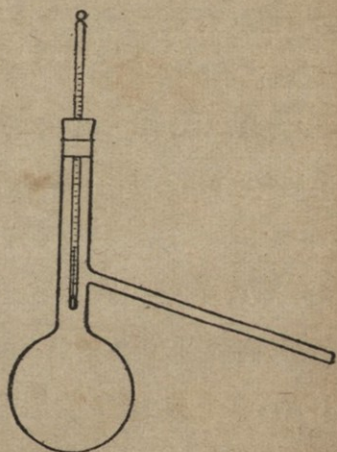
譜。在尋常壓力下須於 250° 以上沸騰之物質，其差異更甚。因此有多種物質其在正常沸點以下即能生分解者，乃可在真空中蒸餾提淨之，蓋在真空中能強行減低其沸點故也。

組織簡單且又易於揮發之物質如碳氫化合物，醇類，酯類，低級酸類，胺類等物均可在大氣壓下執行蒸餾處理。凡諸具分解性以及具特高沸點之物質，則宜在低壓力下施行蒸餾工作。對於固態結晶形物體，僅以在結晶處理時，因其具有特強溶解性，或因其他原由不能達到提淨之目的者，方得用蒸餾處理為其清潔方法。至於蒸餾之可能度（即不分解性）當然須於每次處理之前預先測定。

無論在大氣壓或真空中之蒸餾處理，不僅能賴以使所求提淨精製之物質與不揮發性雜質相分離，併得藉以分析混合之揮發性物質，此蓋按其所具不同的汽壓及沸點之原則所致（分餾 *fraktionierte Destillation*）。

在大氣壓下之蒸餾處理 蒸餾所用之器械皆係簡單，具一微向下傾斜式凝結管之分餾瓶（*Fraktionierkolben*）（第 11 圖），凝結管與瓶球之距離至不一律，普通蒸餾易沸性液體用距離較長者，高沸點液體則用距離較短者。

溫度計插於一潔淨軟木塞栓於瓶口；其水銀球必須完全能受蒸汽之包圍，故須直插至凝結管口以下。



第 11 圖

因普通實習室溫度計多不十分準確，故於應用之前先用一正常溫度計較準之。最精確之較準法可取溫度計兩枝並插於濃硫酸或石蠟中，灼熱至 250° ，於是詳察其自 10 至 10° 間之冷降溫度而記錄其差數。蒸餾處理所用之溫度計宜具小水銀球，俾能迅速達到相當之溫度位置。

蒸溜瓶大小之選擇，以能存蓄液體至其半部至三分之二者為宜。求防止沸騰稽延及過灼熱起見，得取數小粒具半粒豌豆大小之陶塊（沸騰石）於每次蒸溜前投於瓶中。如仍有沸騰稽延現象發生，則須再行添加陶塊，所宜注意者則為不能以沸騰石直接投入過灼熱之液體，而須於稍待冷卻後加入。

在凝結管以上之分溜瓶頸可牢夾於一附有軟木層之夾鉗中。

灼熱源 沸點在 80° 以下之液體，宜在水蒸釜中（搪磁罐或燒杯）溫熱之；灼熱液之溫度宜較受灼物之沸點約高 20° 之譜。灼熱溫度之能否準確保持，殊具重大關係，蓋如激增過高易生過灼熱而得一具較高沸點之餾過物。

具高沸點之物質，其於受灼熱時能耐受數度溫度之差，不至發生任何影響者，則於製造工作中大多可用光亮有烟之煤氣焰灼理，惟於開始灼理時先宜小心搖灼；再如巴百氏漏斗或鐵絲網布上灼理之方法亦可應用。對於價值昂貴之物質或需求製成分析純度，以及物質之不耐過灼熱者，則宜應用油蒸釜或石蠟蒸釜（Öl-oder Paraffinbad）為灼熱器，求得較高於 220° 之灼熱溫度，則又宜用由吳特氏（Wood）或羅賽氏（Rose）合金組成之金屬蒸釜（Metallbad），或用等分硝酸鉀及硝酸鈉貯於鐵坩堝中灼熔之熔液為灼熱源。

具低沸點之物質宜在李比希氏式冷凝器中凝集之，此器賴一軟木

塞與分餾瓶之凝結管相連接。求防止任何揮發所生之損失起見，宜將冷凝管更接銜一所謂受接管 (Vorstoß) 者，直插伸入承受器中。承受器係用一吸濾瓶，外部圍以冰或冷混劑冷卻之。

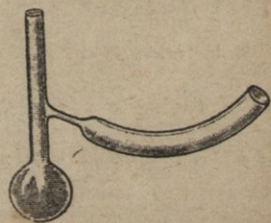
液體之沸於 100° 者，用一短冷凝器已足敷用，蒸餾小量之物質，則宜用一能密圍於分餾瓶凝結管上之小冷凝罩為冷卻設備，藉此乃可減少物質之發生損失。是項設施表演於第 19 及 25 圖。

沸點在 120° 以上之物質，普通不復應用長流水為冷卻劑，緣冷卻管與熱蒸汽相遇易生碎裂之弊，故宜於罩管中貯以靜水作為冷卻水，待其自行受蒸汽接觸漸漸溫熱。至沸點在 150° 以上之物質則僅用空氣冷卻(無罩之廣闊冷卻管)已足。

物質其於凝集後速即凝固者，絕對不能應用具窄凝結管之分餾瓶工作；雖則在無遮蔽管部結着之餾集物，仍可用火焰溫熱使其重行灼熔，然其插在軟木塞或其他有遮蔽之連接部分中，因凝固所生之阻塞，往往不復能使其化開，致生廢耗時間等弊。

因此凡遇此種情形宜立即改用具廣凝結管之劍形或灣刀形瓶 (Schwert-oder Säbelkolben) (第 12 圖)，由是於蒸餾完畢後，可經灼熔極簡單的將廣管內凝集之物質取出。

普通蒸餾處理之手續如次。瓶內物體受緩緩灼熱，至第一步沸騰現像時，溫度計之水銀柱突然迅速升高而保留於一定的沸熱溫度。迨既已達到在一度差數之是項溫度範圍，乃可將先前設備之承受器——小闊玻璃管等物——



第 12 圖



連同集獲之“前餾過物”(Vorlauf)移去，另換以預備承接需要提集物質之適當器皿(三角瓶或窄頸有塞瓶之插有小漏斗者)，併將灼熱工作率亦加以較準，以每1至2秒鐘間有一滴凝集物之餾過為度。溫度計必須始終詳加察閱。物質當餾過之溫度差普通以不超過1—2度為限制；至於蒸餾分析精純之製品則更宜將此種限制縮小。如用閑散火焰執行蒸餾工作，則於蒸餾將近完畢之際，雖則餾過物仍係純淨之物體，然因過灼熱之關係，溫度照例將自行升高數度。然如沸點之增高早已產生於尚未達到應當增高之範圍時，則又須另換一承受器，經繼續蒸餾處理而得第三種之餾集物名曰“後餾過物”(Nachlauf)。

所宜注意者為前餾過及後餾過物中，必皆尚有若干主要物質之含存。凡諸可蒸餾性物質之汽壓，雖在其沸點以下已頗強大，故其蒸汽每能與原來蒸餾貯入物所含之易揮發性成分(普通多屬於剩餘之溶劑)和同餾過。另一方面，則當一種物質與他種具較高沸點之物質相混合存在時，其沸點亦能隨同增高。

按上述情形，故如廣用以收溶有機製品之醚，雖其沸點僅為 35° ，然在沸煮之水蒸釜上，尚不能使其完全與一種具極弱揮發性之物質相分離。另一種熟知之證例則為煉焦煤工業中之洗苯處理，惟本書因範圍關係不克詳述矣。

揆諸上述種種又可知在後餾過物中，必亦不免有主要物質之含存，故如於前及後餾過物中，確有不可忽視量主要物質之存在時，則又宜再按上述規則重經一次分別蒸餾處理，再將所含主要物質提獲。

分餾處理 如於同一反應中有多種揮發性物質，需用蒸餾法使其各自分離，則其手續不復能如上述情形之簡單。再如各個成分之沸點愈相接近，更為困難；凡諸物質其沸點之差各在 10° 左右者，則用普通實

驗方法，已不易使其各自精密分離矣。

求嚴密達到是項析離目的之方法，則宜執行多次之重覆蒸餾處理。

對於低沸性物質又得應用所謂精餾管 (Fraktionieraufsatz) 者，經一

次處理而達到目的，此物係一種宜設置於最後正式凝結前，汽相部分中之凝結組織。是項精餾管之構造式樣甚多(第 13 圖)，受空氣冷卻能在其各個部分中，使蒸汽凝化成液，而所化成之液體又適位於繼續鼓激之蒸汽必須經過之軌道中。故繼續昇逸之蒸汽，又必皆再鼓經已凝結成液之凝結物，而將其所含具弱揮發性成分悉行凝集，至於具較易揮發性之成分，則再昇逸入精餾管之次高級節中，重行產生同樣之現象。當小心及緩徐之蒸餾處理時，乃得由精餾管所具多個圓球，賴以產生相當數量之蒸餾級，而得更精密之分離度。有一種內部亂



第 13 圖

貯以玻製賴希許氏環 (Raschig-Ring) 之圓筒形精餾管，尤其優良適用。

如僅有小量物質需要執行本項工作，則可於蒸餾瓶口腔內貯塞以玻璃螺線 (Glasspirale)⁽¹⁾，即能得優妥之效率。

分餾處理之原則，在工業上之應用，如於酒精工廠及自煤膏輕油析離芳香族碳氫化物皆具重要價值。

具高沸點 ($>120^\circ$) 之液體混合物欲使其各個成分分離，宜先執行

(1) Widmer, Helv. chim. act. VII, 59 (1924).

蒸餾處理，將其分爲多個具約同沸點階段之部分；各個餾集物（在小沸燒瓶 Siedekolben 中）再經蒸餾重新分析，將各個具密近沸點之部分，更經多次繼續蒸餾，每次將其沸點限度嚴格限制，分級餾過。如於此處亦應用上曾述及之維持曼氏玻璃螺線（Widmer-Spirale），確能得極優美之輔助功效，然該貯塞玻璃螺線之精餾管必須用石棉包圍，使得妥善之絕緣作用，

由於蒸餾處理，並不能將一切混合物悉行獲得分析之效果；往往又能遇到數種物質，其在不同溫度沸騰而仍能得恆定餾過之餾集物者。

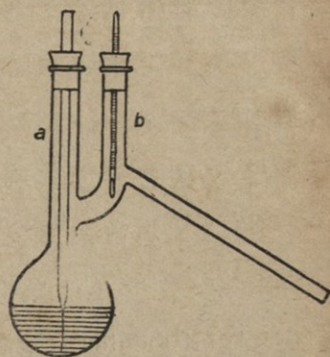
關於分餾之理論詳述於愛格脫氏（J. Eggert）所著物理化學教課書（Lehrbuch der physikalischen Chemie）第三版，一九三一年，第二四八頁，可供參考。

真空蒸餾 凡諸有機化學家對於所處理之一切物質有一點必須明白認識，蓋以熱力學（Thermodynamik）之立點觀之，皆係具介穩性（metastabil）。增高溫度之作用，無論在何種規定真正平衡情形時——此處爲分解——均屬有益，因此故宜視之爲一種規律，避免所處理物質之受無益損害。

由於上述原理，故在真空中執行蒸餾之方法，以其能強行減低沸熱溫度至 100 及更多之度數，在有機工作中乃獲得極重大之應用價值。凡諸有機製造化學家務須早行習練真空蒸餾之工作手續，且尤宜習慣於視爲一種最普通之實習方法，而不宜認作“主要及特殊之工作”。

本處所舉蒸餾器爲克賴生式燒瓶（Claisenkolben）（第 14 圖）。其所具合法之管分枝構造式，尤能阻免本處最危險之沸熱液體溢濺弊病。

再則欲求避免真空蒸餾時最易發生之沸騰稽延作用，則可用一精細之毛細管不息的將精細空氣泡吸經沸騰之液體，遇不耐空氣侵感性之物質則可用氫或 CO_2 氣吸過。



第 14 圖

毛細管係取一適當長度約具 4—8 毫米廣度之玻璃管，在鼓焰燈焰上灼引所成，再於小焰上牽引成適合之精細度。在應用之前須先檢測其是否具通導性，檢測之法係將毛細管尖浸入一貯有醚之小試管中，用口吹氣鼓導。所生氣泡宜逐個徐徐起泡。用於高度真空蒸餾之毛細管，則須經強劇之鼓吹，方能產生各個氣泡，且又具難通過性者。

對於能生沫泡之液體，往往需要應用毛細管以較準其空氣通導度者。在本種應用時宜取不過分精細之毛細管插連一小段，新厚橡皮管，於密接毛細管口處附夾一螺旋夾以較正之。當蒸餾停止時須加注意，蓋在燒瓶內餘存之液體每因受外部空氣壓力，致生壓入尙具真空度毛細管之作用——往往且有直壓入橡皮管中者——避免之道，宜於未停止蒸餾之前，先小心將螺旋夾旋開。

遇頑強之沫泡，則每又宜將克賴生燒瓶前支管（第十四圖 b）中之溫度計抽去，亦用一毛細管相替代。藉此乃可使沫泡於尙未能上昇之際，受毛細管吸過之細空氣流所接觸，即生碎裂作用。¹

毛細管緊插於一完整無損之橡皮塞（用少許甘油輔助之），密栓於克賴生燒瓶之 a 管口。最精準之栓插度，以毛細管尖適能插至燒瓶最深底點爲佳。在 b 管口之橡皮塞中則插一溫度計。欲求避免物質與橡皮發生接觸，則又得改用窄頸克賴生燒瓶，毛細管及溫度計在此處，乃可僅須套附一小段橡皮管，即能密栓於瓶口矣。執行真空蒸餾而用軟木塞，則非有豐富之經驗不可。

1 E. Dorrer, Dissert. München 1926.

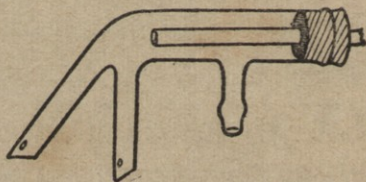
冷卻設備可按前述情形處理；且尤以小冷卻罩更有介紹之價值。

受器 如僅求集獲一或兩級餾集物，可用前第八圖所繪，具適當容積之吸引管為受器——前餾過物皆用最小之吸引管承受之——物質量較鉅則用小吸引瓶為受器。所用以接合之橡皮塞，須於事前選定其適合度。當移換受器時，當然須將蒸餾工作暫時停止。

如求集獲多個分級餾集物，而不欲常使蒸餾停止，則最佳宜用所謂牛乳房形器 (Kuheuter) (承餾器，第 15 圖) 者。曾用甘油塗封之玻管 *c* 可用手握緊，另用一手將玻璃部分 *b* 旋動，即可使該部分下端附連之各個承受器逐一與洩導管口相溝通。當移換受器時，宜將灼熱火焰暫時移開以減緩蒸餾之速率，俾不致有物質滴落於兩個受器之隔離處。對於小量物質之蒸餾則又可用第 16 圖所繪之器械，殊屬簡便適用，此物在實習室中各按其形態可名之曰『蜘蛛管』(Spinne)，『蛙形管』(Frosch) 或『小豚形管』(Schweinchen)。

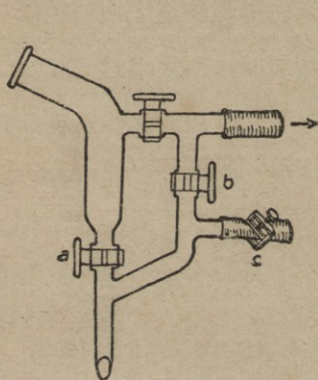


第 15 圖

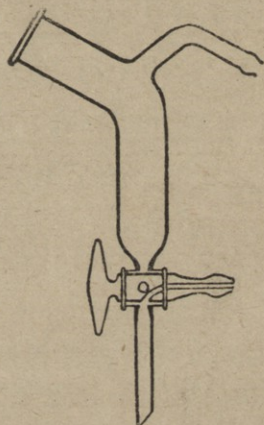


第 16 圖

最後對於鉅量物質之蒸餾，尙有安許刺-替萊二氏 (Anschütz-Thiele) 式之管塞受接器 (Hahnvorstoss) (第 17 圖) 具極優良之應用效率。如將管塞 a 及 b 旋閉，利用螺旋夾 c 之旋開，即能藉以解除受器中之真空度，而得將受器任意更換。繼將 c 旋閉，將 b 旋開至各處均已達到相當之真空度後又可再將 a 管旋開，仍得繼續蒸餾之工作。至於第三個管塞儘可放棄不用。更較簡單則又得應用一種備有三路管塞 (Dreiweghahn) 之交換受接器 (Wechselvorstoss) (第 18 圖)，賴此乃得使受器由於管塞孔道與外界大氣相接觸，而在器械內則仍保持原來之真空度。於已更換受器後，必須極小心將管塞重行旋開，俾勿使一部分凝集於塞上之餾過物受底下吸入空氣流之衝動，致生激濺之弊。



第 17 圖



第 18 圖

利用最後所述兩種器械之最大優點，在能使各個分級餾過物迅速的完全各自分離，可以不復與蒸汽生相逆之接觸；對於黏凝性液體之不能流過管塞孔者，則又不適於用。

因此於蒸餾比較的低沸性物質，不可忽視其汽壓者，則以用此項器械處理最爲優適。

如以具迅速凝固性之物質在真空中執行蒸餾處理，則宜應用一種具廣闊分餾管之克賴生式燒瓶，一如普通蒸餾處理所述及者。

灼熱：用閑散火焰灼理真空蒸餾工作，必須具極豐富之經驗，方可從事。最穩妥之灼熱法，則爲應用間接灼熱之熱蒸浴處理。且即使應用間接灼熱，對於灼熱液之溫度仍須極小心較準，以求與物質之沸點相吻合（約高 20° 爲標準；如用具遠距離凝結管之分餾瓶則又須將溫度差稍行增大）；至既已達到一種分級餾過物之沸點時，又須使蒸浴液之溫度保持恆定不變。

燒瓶浸置於灼熱器內之深度，以瓶內受蒸餾物之液面較低於灼熱液面爲標準。瓶內所貯之物質，以不超過瓶容積之半量爲限。

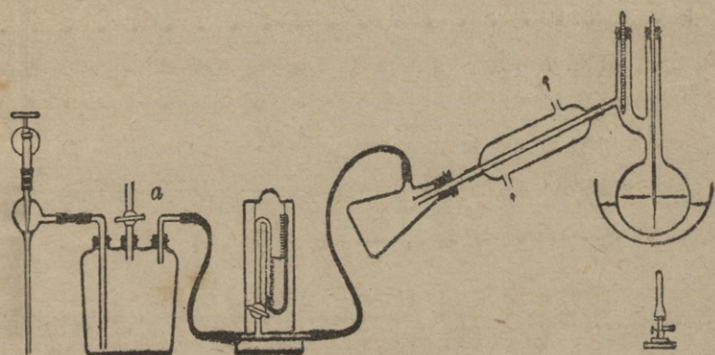
蒸餾具高沸性之物質，則其浸入灼熱液度，愈深愈佳，再則宜將瓶自灼熱液面上至於凝結管連接處以下之部分間，用石棉紙包裹，併用細鐵絲或繩牢束之。

敏感性物質之可以執行真空蒸餾者，如於灼熱之際突遇強烈之壓力變更，則每亦能發生分解作用。如遇此種情形，則須先待瓶內物體完全冷卻後，方可將真空度解除。本項手續普通均宜應用，蓋藉此可以避免往常受熱空氣接觸所生之氧化作用故也。

當執行任何減低壓度之蒸餾工作時，務必於唧筒及蒸餾器械之間，附設一縮短式流體壓力計（第19圖），蓋與沸點有關係之壓力必須藉此始終加以檢測故也。不恆定之沸點大多係由壓力變更所致。求使壓力計不致受所通過蒸汽凝結之沾污，宜在管塞旋閉時蒸餾，至需要檢查壓力之際，隨時將管塞旋開，以供測試。凡執行真空蒸餾處理之前，必須先用

流體壓力計檢定全部器械之嚴密度，即謂測試其是否能達到適當之真空度。

工作時須先將真空造成，然後將灼熱液灼熱。如將業已溫熱之液體施以壓力減低，則每因過熱而生沫泡溢出之弊。是項現象並不需要達到物質之沸點，僅須在受蒸餾物中尚有少量溶劑，例如醚之含存，即能發生，而此類遺留之溶劑，因其在水蒸釜上受灼熱時，能自強行減低其蒸汽壓，故絕對不能將其完全除離也。

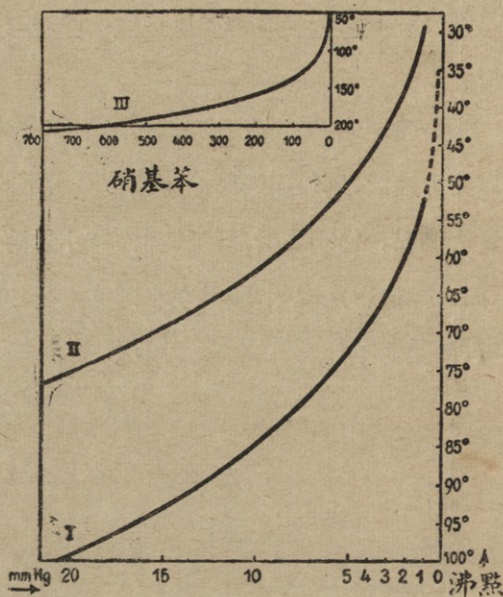


第 19 圖

在多種情形下，當用真空蒸餾處理具易揮發，低沸性物質時，每又宜將壓力增高以減低其揮發度。於是不宜用水注唧筒所能產生之最高真空度，其按自來水在各種壓力及溫度下計達 10—20 毫米水銀柱壓力者，而須於 20—100 毫米壓力時執行之。因唧筒之效率無從加以校正，故宜另附連一具有管塞之前置瓶 (Vorlageflasche) (從 19 圖 a)，賴此更藉流體壓力計之輔助，乃可任意校準至各種相當壓度。在大氣壓下須於 150° 以上沸騰之物質，則須用水注唧筒之最大效率度處理之。

當真空蒸餾減低壓力下，究能將沸點降低至若何程度，可以觀第 20 圖所表演之例

證。關於硝基苯之沸點當760毫米壓力為208°(曲線 I)，又如苯甲醚(曲線 II)之沸點當760毫米壓力為179°，受真空蒸餾，壓力愈小，其沸點即按曲線之進行逐漸降低。在製造工作時如有優良真空之供給，則可在低壓力範圍內，顯著察見曲線呈峻急之上昇度。如當20毫米或當10毫米水銀柱壓力蒸餾，約能使沸點相差至15°，如將壓力增高，則能減小此種影響，觀夫上角小圖在另一種標準下所表演之硝基苯曲線，即可明白察見其在760毫



第 20 圖

米壓力範圍以下之情形矣。在明興 (München) 當720毫米水銀柱壓力，水之沸點計為98.5°。

各種物質對於壓力與沸點間之量的關係均各不同，惟於有機化合物則其差異之限度並不強大，故上列之曲線已能用為實際應用之基礎矣。

例如有一種物質 A 按書籍上記載於96°/12毫米沸騰者，則其於18毫米 Hg 以下必當沸於104—105°。

物質其沸點在水注唧筒所能達到之低壓力下仍嫌過高者，則每宜於高度真空中蒸餾，始能不分解縮過，即謂在1毫米或更低之壓力下蒸餾。壓力既已減至此種限度，則能將大氣壓下之沸點平均減低150°，而在水注唧筒真空度之沸點則約減40°之譜。硝基苯曲線 I 之點形延長線(因無可測量數字為基礎)即係表演此種情形。

自所謂水銀蒸汽流高度真空唧筒 (Quecksilberdampfstrahl-Hochvakuum-

pumpe) 發明以還，現在幾可謂凡諸高等學校之實驗室中，莫不備有此器，賴此乃可簡易地執行高度真空之蒸餾工作，凡熟悉及能妥確執行普通真空蒸餾者，如遇一種參考製品而需要高度真空蒸餾，亦已能勝任此種處理之手續矣。因是項器械之構造甚為銳敏——至少對於普通之應用——並未採入本書之練習製造法，故亦不復加以詳細之描寫。伏而曼氏 (Volmer) 所構成，具特優效率之水銀蒸汽流唧筒，現在各有機實習室中均已置備矣。

執行真空蒸餾時絕不宜疏忽者，是為務必於目部加以特殊之保護！

昇華處理

揮發性物質，其蒸汽於冷卻時不復轉經液態相而直接凝結為結晶體，且尤以具特殊溶解性而難於複結晶者，多宜用昇華處理法 (Sublimation) 提淨之。一種著名之證例，是為碘之提淨法。在有機化學中則有苯二酮 (醌 Chinon) 亦用本項方法提淨。

用昇華法處理少量物質得於兩片同樣大小錶面玻璃中執行之。在下部錶面玻璃中貯以需受昇華處理之物質，上覆一圓濾紙，是項濾紙宜稍較錶面玻璃為巨，俾紙邊能伸出玻璃以外，在紙之中心部分併穿有小孔數個，於是以第二片錶面玻璃將其凸起面向上密覆於濾紙上，併用錶面玻璃夾將兩片夾牢。在沙蒸盤上用小火將下部玻璃片徐徐灼熱，化氣之物質乃即凝結成晶體附集於上部冷玻璃片中；濾紙之效用，在阻防已凝結晶體之重行墮入下部熱玻璃片。使上部玻璃片冷卻，可取濕濾紙數層或濕布一方鋪於上部玻璃片面上。

欲使鉅量物質執行昇華處理，仍可按上述設備，惟改取一穿徑稍較小於錶面玻璃之漏斗以代替上部



第 21 圖

玻璃片（第 21 圖）。

再則在坩堝，燒瓶，燒杯，曲頸甌，玻璃管等物中亦均可執行昇華處理。如該需提淨之物質須當高溫度方生昇華作用，例如靛藍或茜素，則亦可施以真空處理（小圓燒瓶或曲頸甌），——執行昇華處理必須注意，務必待器械完全冷卻後方可將其啓開。

用水蒸汽蒸餾處理

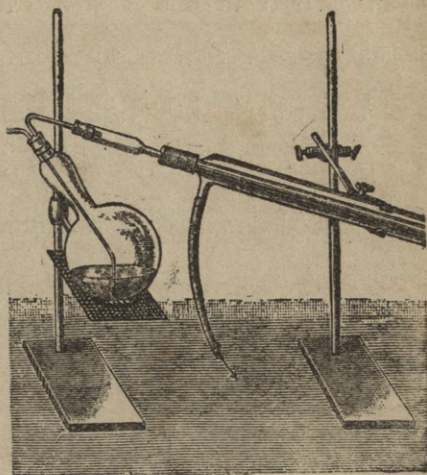
本種極重要清理方法，不僅在實習室內，尤其於化學大工業中應用異常廣大。其原理蓋以多種物質其沸點遠較高於水之沸點者，如以水蒸汽吹過，則在其蒸汽壓範圍中當該溫度化呈揮發性，與所雜和之水蒸汽重行共同凝結於附連之冷凝器中。

最適宜而且理論上最簡單之應用法（觀下）則為以之處理具難溶或實際上不溶於水性之物質。

檢驗水蒸汽揮發度（Wasserdampflichkeit）之方法，可取少量試料和以約 2 立厘米水，貯一試管中灼至沸煮（沸騰石！），另取一枝內貯冰塊少許之試管將其底部伸入蒸逸之蒸汽中，至有一滴水珠之凝集為度。如該水滴呈混濁狀，即為該種物質能和同水蒸汽揮發之明證。

執行大規模之水蒸汽蒸餾處理，宜將需受處理之物質先和少量水貯於一長頸，廣大之圓燒瓶中，貯入量最多不能超過瓶容積三分之一，用噴燈灼至約近沸煮度（以防制由凝結水所發生之容積擴大作用），待所銜接之長冷凝器已通以冷水，及將受器按置妥貼後，乃可將頗強之蒸汽流通入。通導蒸汽之廣闊導管須直插至約近燒瓶底部，併於管端須稍呈灣形（第 22 圖）。如於實習室中缺乏蒸汽導管之設備，則可利用一具有溢昇管之馬口鐵罐，內貯半容量水，灼熱之以產生水蒸汽。蒸餾之時

間照例以餾過物呈完全澄清狀爲止。如該種物質已在冷凝管內結晶析出，則可暫時將冷凝管套中冷水放去一部分；於是由繼續鼓過之蒸汽，仍將晶體灼熔流過。在本種處理情形下仍須注意，勿使未凝結之蒸汽帶同物質逸去，致生損失。再則對於重行將冷水通入冷凝管套亦須小心從事，以防發生碎裂之弊。



第 22 圖

蒸餾完畢後宜於停止蒸汽通導之前，先將蒸汽導管與燒瓶間之銜接處卸開，否則燒瓶內之剩餘物易生受導蒸汽管反吸之弊。再則當卸離蒸汽之通導時亦須加以注意。

小量物質又得在一具高裝置點分餾管，且具適當大小之分餾瓶中執行吹導蒸汽之工作，尤以具特易揮發性之物質，更可無需乎蒸汽通導，僅須和水灼理而得達到目的。

極難揮發性之物質則宜用過熱蒸汽處理使生揮發作用。過熱處理宜在一盤成圓錐形之銅管（第 23



第 23 圖

圖)中執行之,是項銅管設置於蒸汽導管與燒瓶之間,用噴燈灼熱之。燒瓶連同所貯之物質則浸置於一灼至高溫度(約 150°)之油蒸釜中。

在若干情形下亦可不用過熱器而達到目的,按法係取極乾燥之蒸汽,不過於迅速通入貯有乾燥物質,浸於灼熱液內溫熱之蒸餾瓶中。具分解性而又能揮發之物質,每得在減低壓力,即為當較低溫度用水蒸汽蒸餾之。

水蒸汽蒸餾之理論: 如所蒸餾之物質具不溶於水,或較為準確,具難溶於水性者,即謂水與物質之汽壓互相不或僅生極小影響者,由於水蒸汽蒸餾處理乃可得純淨之提獲度(例如: 甲苯, 一溴苯, 硝基苯)。物質之能與水溶和者則生完全不同之情形(醇, 醋酸);於是乃成理論上極複雜之分餾現象。僅須取具 155° 沸點之一溴苯為前一種之觀察例。試將是項液體和水溫熱,則其汽壓呈與水蒸汽毫不相關之狀態,仍按其本來曲線度上昇。至兩種物質之汽壓總數與大氣壓相等時,乃生沸騰現象。由於汽壓曲線表可以測知當正常情形時(760毫米),是項沸點計在 95.25° 。

一溴苯之張力當此種溫度計為121毫米,水為639毫米,其總數乃為760毫米。

按安伏加特羅氏(Avogadro)定律,可知該兩個成分之汽相係成121:639之分子比例,即謂計有5.28倍水分子較多於一溴苯,含存於混合蒸汽中。至於一溴苯與水蒸汽混和之絕對比例,得簡單由其分子量計算之。按每1克分子一溴苯之具分子量157者,計得與5.28克分子具分子量18之水,或即等於每157重分第一種物質計能與 $5.28 \times 18 = 95$

重分水共同餾過，按此則一溴苯：水之比約計等於 5:3。

觀此可知如能認識一種具不溶於水性物質之張力曲線，即能易於計算其近精準度之水蒸汽揮發度，至於所以僅能達近精準度者，則因事實上決不能得到絕對完全不互相溶解之物質故也。

溶劑之蒸離法

在有機製造工作中最常遇到，而為一種日常執行之處理方法，即為有極多種物質自其稀淡溶液中析出之工作。醚係用向下直置之冷凝器（蛇管冷凝器第 24 圖），在蒸汽浴或水蒸釜上灼理餾去之，所集之醚又得經清潔處理重新供用。如雜含揮發性酸則可加鹼溶液，或含有揮發性鹽基類，則可加稀硫酸經搖盪除去。

求防免因醚所具揮發性致生損失及燃着之弊，宜用一吸引瓶為承受器，賴一軟木塞與冷凝管相連接，更求安全起見，宜將其吸引管接銜一橡皮管下垂至實驗檯下。當取醚及一切易燃燒性溶劑工作時，絕對不能容有燃着之火焰存在於實驗檯上。



第 24 圖

如有鉅量溶劑需經蒸發，而該溶液於既將溶劑除離後仍需經蒸餾處理者，普通可將溶液按溶劑之蒸發量，徐徐自一滴液漏斗注入一相當之分餾瓶（沸騰石），由是乃可避免應用容積過鉅之貯器。如缺乏蒸汽浴之供給，須用水蒸釜執行蒸餾處理，則於每次添注時（漏斗！）必須將火暫時熄滅。在此種情形下最佳宜將全部溶液貯於一較大圓燒瓶或三角瓶中蒸發之，然後將蒸剩物用少量溶劑（然須完全）

洗入一小貯器中，更能迅速達到目的。

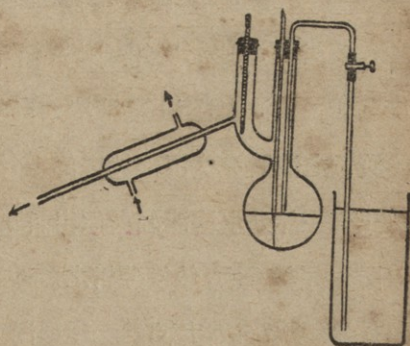
少量易蒸發性液體，可自試管或一小燒瓶直接在水蒸釜上蒸去之。試管內貯存之液體量，最多不得超過 2-3 釐米高度，於蒸發減少後逐次添加繼續蒸理；且當其在水蒸釜中沸煮時，必須施以不息的搖動。由於此種簡單方法，可藉以執行各種溶液之前試驗而檢測蒸剩物之性質。欲將具分解性物質溶液之溶劑除離，宜將其貯於錶面玻璃或小結晶皿中，任其在空氣中自行蒸發。

欲求使溶劑如醇或苯悉量除離，不復能在蒸汽浴或水蒸釜上達到目的，蓋因濃度愈大沸點隨同增高故也；即如醚亦已能因此發生阻難。按此乃須改用油蒸釜，或則至其不復有餾過物滴落時應用真空處理促進之。工作手續祇須裝設一毛細管，將燒瓶浸於磁蒸鍋或搪磁罐中，灼熱至中等溫度，再直接與唧筒相連着，即能將大多數溶劑及水迅速而且悉量除離。薄玻璃器皿如三角瓶，平底燒瓶及試管，絕對不能取以執行真空處理，普通所用必皆屬於圓燒瓶，在若干情形下亦有用吸引瓶者，則又於溫熱時務須小心從事。

對於具敏感性物質與所雜和鉅量溶劑相分離，宜在真空中蒸發之，求促速溶劑之凝結，則又須應用不過小之冷凝器，再按需要之情形，更將受器用冰冷卻之。

如能改用一分餾瓶為受器，併將瓶坐於一大漏斗上，以冷水注於瓶外使其冷卻，而於漏斗管柄套接橡皮管，將匯集之水導去，則亦可免去冷凝器之應用。蒸餾瓶之凝結管，必須直插至受器球形體之中心點。上項佈置尤其適宜於用以蒸發水溶液。

按第 25 圖所繪之設備，可以將鉅量液體，尤其為水，無間斷地在真空中蒸離。賴管塞之旋開，又能隨時使貯蓄器中之液體吸入蒸餾瓶，以添補蒸去之液量。



第 25 圖

水溶液於蒸餾時如有頑強沫泡之存在，殊極可厭惡且致時間上之損失。預防之法可按溶液之容積，約取 3% 異戊醇 (Iso-amylalcohol) 加入。更較安全妥善之方法，則可將溶液徐徐吸入蒸餾瓶，使所吸入之液量適約等於蒸發所失去者，即能達到避免沫泡之目的。在此種情形下，宜將送液口之口端引窄，至於吸入之速度則又可用一夾壓螺旋(第 25 圖)精密較準之。

振盪分離法 抽出法

求使一種既不能結成堅固晶體又不能清濾之反應物，自其水懸濁液 (Suspension) 或溶液中析出，或使其與不溶解性隨扈質分離，宜將其溶解於一種適當之溶劑中；此項溶劑以醚之應用最廣。由是乃可將例如水蒸汽蒸餾處理集獲之物體，其不能由於特易之邊界面比例直接分析者，集獲之。



第 26 圖

分析兩種液層宜用分液漏斗 (Scheidetrichter) (第 26 圖)，對於小量液體則可用同樣構造式之滴液漏斗(能至 25 立釐米以下之容積)處理，其洩導管最高不得超

過 5 釐米長度，且又因求其便於洩導起見，管口宜切成斜銳形。以液體注入分液漏斗，必皆應用一普通漏斗輔助之。至液層分清後，將下部液層自底部管塞洩出，而上部液層則自頂口傾出（用漏斗承接）。處理時必須待較重之液體完全沉集於底部，然後執行分洩，再則當傾洩醚溶液時須防止有一部分水溶液混同傾出。執行小規模之前試驗，則可用滴管（第 9 圖）先行吸去，然後分析之。

當以水溶液，尤其為一種懸濁液與有機溶劑相和執行振盪處理時，每能產生極可厭惡之乳化作用，乃致不復能得清潔之分析。最穩妥之方法，求防免是項弊點，須於透混時小心工作。此外之防免法尚有在分液漏斗中產生真空度，加注數滴酒精，加食鹽使水溶液部分達到飽和度，靜置過夜等方法，以防除乳化作用。

物質之不僅能溶於有機溶劑，且又能溶於水者，則其振盪分離之效果，殊與其溶解度比例具密切關係；比例愈大即為其分配商 (Teilungsquotient)，例如水之於醚，則必須增加醚之應用量及振盪之次數。是種商，係指示一種在兩種不能互相混和性液體中溶解之物質，對於該兩種液體之分配度。至於實習時究以取該一定數量醚之全部一次加入水溶液中相和振盪，抑或宜分為多個部分，逐漸加入施以多次振盪，其根本解決計有次述之簡單觀察點。假定分配商等於 1，而有 1 容積水及 2 容積醚以供應用，試按兩種不同方法加和，第一種將其一次加和，第二種將其分成兩個同樣之半量分兩次加入振盪之。溶解物質之數量計為 a 克。在第一種一次加入之振盪處理法中，計有 $\frac{2}{3}a$ 溶於醚內，如用第二種工作法，則當第一次半量醚加入後計已收溶 $\frac{1}{3}a$ ，至第二次半量醚加入經

振盪後，又自剩餘之 $\frac{1}{2}$ 克更收溶其半量計為 $\frac{1}{4}$ ，按此乃得總成 $\frac{3}{4}a$ 克之收溶數。求由一次加和之振盪工作而將該種數量之物質自水中提出，計需三倍容積之醚，或即謂分次加和處理祇須應用 2 坩溶劑量，即已能達到由一次加和處理需要 3 坩溶劑之同樣效果。觀此可以簡易明瞭其實用效率矣。

有機物質對於水及類脂質 (Lipoid) 類 (係細胞壁之脂性成分) 間之分配商，在生理現象中具有極重要之關係 (美亦及阿凡通二氏 H. H. Meyer u. Overton 之麻醉理論 Narkosetheorie)。

除醚以外尚得用乙酸乙酯，三氯甲烷，苯，戊醇等物為分離已溶於水物質之振盪劑。水約計有 10% 容積能溶於醚中，故求節省消耗起見，切勿執行不必需之稀釋。

溶液之乾燥法 既已應用有機溶劑將水溶液或懸濁液中之物質提出收溶後，所得溶液係尚具水飽和度，故須執行乾燥處理將是項水分除去。如不施以此種操作，則於溶劑蒸去後，是種溶解之水，大部分仍與需受析離之物質和同遺留。關於乾燥劑之選擇所宜注意者，為該所用之乾燥劑，既不可與溶劑，又不宜與已溶解物質發生反應作用，併須具完全不溶解性，例如有機酸類之醚溶液，不能應用固態苛性鉀為乾燥劑，然此物乃可用以乾燥有機鹽基類。最有效及應用最廣之乾燥劑，實為粒狀或預先熔成塊狀之氯化鈣。除含有醇類，胺類等物之醚溶液，因其能與 CaCl_2 發生加成化合物，不能應用氯化鈣為乾燥劑以外，其他各種醚溶液悉能用氯化鈣執行乾燥處理；對於醇必須先用水經多次振盪處理將其提去，然後施以氯化鈣之乾燥處理。照例皆係應用非常過量之乾燥劑，普通以用如許氯化鈣量為適合，其於振盪而且經靜置後，於飽和之氯化鈣溶液以外，約尚有同量固態鹽之存在者為標準。

無水硫酸鈉之效率，雖於臨用以前新鮮灼過，仍遠較遜於氯化鈣，僅於必須應用之處，乃得取以替代氯化鈣。對於鹽基性物質之溶液，每多用灼過之鍋灰，固態苛性鉀，氧化鋇為乾燥劑。

求將通常應用之溶劑製成完全不含水分之物體，得用次列之乾燥劑處理之。

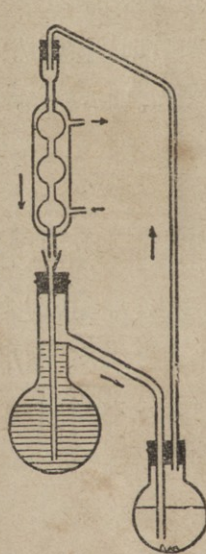
對於醚，苯及其同系物，石油醚：用鈉。

對於丙酮，三氯甲烷，乙酸乙酯，二硫化碳：用氯化鈣。

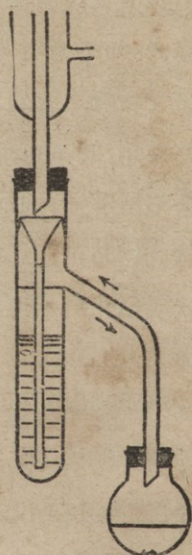
醇類宜用新鮮灼過之苛性石灰，在迴流冷凝冷器下經多個小時之煮理，繼以蒸餾而將其雜含之水分除去。

含有氯素之溶劑如 CCl_3H , CCl_4 ，因其能生爆發之危險，故絕對不宜用鈉為乾燥劑。

抽出器 往常可以遇到，每有多種有機物質，其對於水之溶解性，遠較易於醚或他種溶劑者。由是雖經多次重覆振盪處理，尚不能達到分離之目的。如遇此種情形則宜應用一種所謂液體抽出器(Perforator)者工作，此物係一種專門構造以供溶液連續抽出之器械，為任何有機實習室中所必不可缺者。其工作原則，得按轄希而氏



第 27 圖



第 28 圖

(Schacherl) 法，用簡單實習器械構成之佈置(第 27 圖)表演之。更較便利，而且各個部分亦均易於組配之另一種器械，可觀第 28 圖。

此外又有專用於固態物質之抽出器(Extraktionsapparat)。最著名而又廣用於分析工作中者實為索克斯萊脫氏(Soxhlet)式抽出器，在實習室中即簡稱之曰“索克斯萊脫”“Soxhlet”。在製造工作中宜採用構造較簡之抽出器(第 29 圖)價格既較為低廉，工作亦較為迅速。求防止滴落於受抽出處理物質中之溶劑發生化氣作用，宜取一磁製薄濾板蓋置於受處理物質上。

抽出器之最主要功效為賴以由混合物中抽溶其難溶解性成分，自(乾)動植物原料中析提各種天然物質。再則間亦有利用之，應用適當溶劑(尤其以醚為最佳)使難溶解性物質由抽出筒生“複結晶”作用者在沸灼瓶中之溶液，因不久即行化成熟過飽和性，故諸溶解物大多在抽出處理之際業已能自行結成晶體析出矣。



第 29 圖

如用高沸性溶劑，又可將抽出筒用細鐵絲直接懸入燒瓶中；然又不能將其浸入液內。

應用壓縮氣類之工作法

在現時各高等學校之實習室中，無不備具蓄有各種極主要具高壓縮度通用氣類之鋼瓶者。

此項氣類為一：氧，氫，氮。

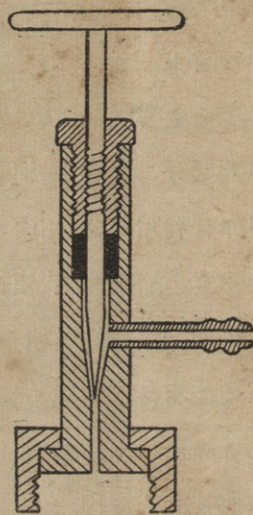
二：二氧化碳，氣，氨，二氧化硫。

第一項中元素類，以其具極低之臨界溫度故均屬氣狀，第二項中諸物則皆具液狀存蓄於鋼瓶中。氧，氫及氮普通多用 150 大氣壓壓縮於具 10 升容量之鋼瓶中，按此計得蓄貯當尋常大氣壓之氣體 1.5 立米。貯蓄氫氣鋼瓶之連接螺紋皆具反向之螺旋道，俾不至因不慎將氧氣壓入。

在實習室中之一切蓄氣鋼瓶，皆須裝備限制活門 (Reduzierventil)，其裝置之手續宜由助教執行之。如僅單用頂活門 (Kopfventil)，則既難於較準氣流之強弱，且又易致消費過鉅之弊。

對於各種氣體（氫亦然）均得應用鋁銅合金 (Aluminiumbrunze) 所製之圓錐活門 (Kegelventil) (第 30 圖)，此物得以低廉之金錢由諸技巧機匠製造之。

一切應用氣類之工作，無論其由於鋼瓶或啓潑氏 (Kipp) 式氣體發生器所導出者，必皆須應用一種檢測氣流速率之設備。除 NH_3 以外，均可應用貯有濃硫酸之小數滴計 (Tropfzähler) 直接固繫瓶上，以供檢測氣流速率之用。往往又有同時需要執行乾燥處理者，則又得連接一洗氣瓶，最佳不宜應用呈兩個部分及具毛玻璃頸構造式之洗氣瓶，緣此種瓶祇須受至微量之超壓即能自行啓開故也。(1) 氣體



第 30 圖

(1) 在鋼瓶及洗氣瓶間之銜接管，必須於應用後立即卸開，俾得防止硫酸生反昇之弊。

之需特殊強乾燥者，則單用一個貯濃硫酸之洗氣瓶，尚不能達到目的。按此宜於洗氣瓶前更設一個至兩個 U 形管，管內貯以鋪佈於玻璃棉上之五氧化二磷。氮之乾燥法宜先將其通過具 1:1 濃度之苛性鉀溶液，次再通經一貯有 KOH 及 CaO 之乾燥塔。

所宜注意者，為普通實習器具，不能與鋼瓶氣體直接在超壓下執行工作。故例如一種反應溶液之需靜置於 H₂ 或 CO₂ 氣壓下者，不宜將其貯器與蓄氣鋼瓶直接連合。求減輕或避免器具受超壓之接觸，宜取一 T 形管附接其間，而將 T 形管之支管接連一玻璃管，併將此管插浸於一貯有水銀或水之玻筒中。

更較妥便之方法，則為應用啓瀝氏之氣體發生器，對於氮氣則可將其自鋼瓶導入一氣量計 (Gasometer) 中，然後應用之。

初學實習者對於其所執行之反應，究需應用若干氣體量為適合，每多未加顧慮，以致多所耗費，此實為不得不然之事實也。

各種通用氣類，除氮氣以外，於應用時每亦可按普通簡單方法製造之以代鋼瓶氣體。

加壓灼熱法

求使溶液或游離之物質，在其沸點溫度以上之熱度處理，以促速其複分解反應速率，則必須使其與外界大氣隔絕，貯於一熔閉之玻管中，或在一密閉之金屬器（壓蒸機 Autoklav）中灼理之。例如酒精性溶液之需於 100°，或水溶液之需於 120° 使生反應者，即已需要是種工作法。按此可知本法之功效，實僅為藉以增高反應之溫度，至於由是連帶所生之壓力增高，則殊與複分解之速率並無重大關係之存在，蓋以其普通對於濃度之變更，並不具若何誘導性故也。

往常每多取溶液在封管 (Einschlussrohr) 中灼理，即藉該種溶劑之汽壓作為管內部壓力者，由是當溫度遠超過 100° 時，乃得具極可觀

之壓力。同時又每有反應時所生氣體壓力之加入。當執行封管反應時所期望之壓力比例，可由於所用溶劑之張力曲線表 (Tensionskurve) 得一估計之觀念。當在灼熱管中執行製造反應時，管內必定具有飽和蒸汽之壓力，即謂除溶劑之蒸汽以外，尚同時有溶液之存在。按此可知壓力與所貯灌溶液之絕對量實並不相關。然以液狀水以及含有水分之溶劑，當高溫度具強大侵蝕玻璃之作用，因此管內貯液量，照例不宜超過管容積之半。如於反應時有氣體之產生，則該游離氣體之容積量，當然與管內壓力比例發生關係。

平常通用，由亦那 (Jenaer) 玻璃所製之耐壓管，如無侵犯玻璃性化學作用之存在，則每能安全耐受 20 至 25 大氣壓之壓力。

熔封管類均須應用漏斗以灌注貯入物，在其內部壁面之近熔封處，務須保持清潔度。關於熔封管之處理手續可參閱後乙編有機分析法卡留斯氏 (Carius) 之鹵素檢定法 (第 74—76 頁)。

如處理時之溫僅須達到 100° ，則可將管用布包裹，再用繩或鐵絲束繫懸入水蒸炮 (Wasserbadkanone) 中灼熱之。

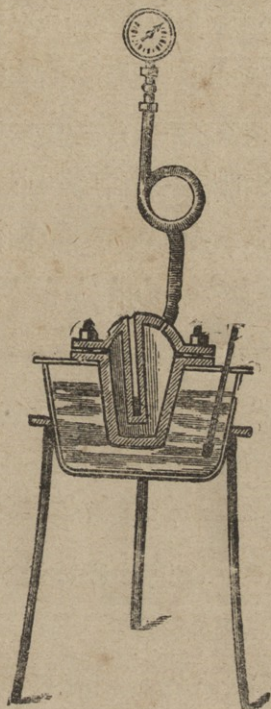
如並不需要壓力或僅須有微小壓力之產生，則可應用普通蘇打水之具有專利瓶塞者 (第 31 圖)，在水蒸釜中灼理以代封管。

在製造工作中以封管之容物容積比較甚小，殊不便於操作。因此於鉅量物品之製造處理時，宜用壓蒸機相替代，此物係金屬所製，可以啓閉，并能同時耐受較高壓力之器具。壓蒸機之頂蓋 (第 32 圖) 係用一鉛圈密封，併加六至八個封口螺栓栓牢，螺栓帽宜按次徐徐旋緊。通用之壓蒸機種類極多，構造各異，尤以一種所謂封格斯脫氏管 (Pfungtschen

Röhren) 曾經特殊檢驗，證明其最爲優良適用。壓蒸機均須在油蒸釜中灼熱之。



第 31 圖



第 32 圖

在一切加壓工作時必須將眼部加以保護，併宜於事前先由物理方面之基礎，測知該種器具所能達到效用率之約數。

調攪及搖盪法

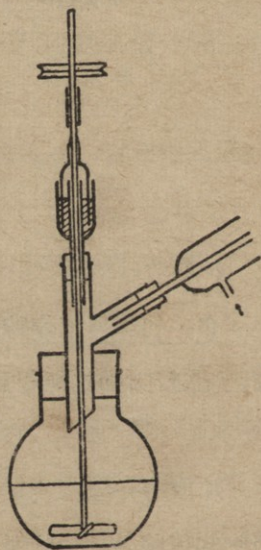
凡取勻一之溶液工作，並不需要機械性之搖動，然如遇一種反應混合物其須將另一種物質逐漸加入或滴入，而又需使其迅速精勻和合者——溶液或懸濁液——則須應用機械性搖動以促進之。尤其如有局部

反應熱之發生，能危害敏感性製品者，例如濃硫酸之注加，更須應用本項工作。

按此乃必須將溶液用手搖盪或更佳用機械的調攪，使生不息的攪動。調攪器最妥宜取玻璃製成之，在棒之尾端或平行式重疊⁷熔着一個或多個玻璃翼。裝置之手續，可取一段稍較廣闊之玻璃管或取一具相當穿徑之軟木塞鑽孔器筒管，插於一軟木塞中。以調攪棒穿插於管內，軟木則用鉗呈直立式牢夾於架台上。調攪棒頂部牢套一調帶滑車或刻有小槽之軟木或橡皮塞賴以引動調攪棒，當棒旋轉時以磨擦愈少愈佳（得用甘油塗滑，或另包一窄橡皮圈）。調攪棒得用賴倍氏（Rabe）水輪機（Wasserturbine）或經適合之佈置，又得用電動機（即馬達，具 $\frac{1}{16}$ 馬力者已足）引動之。如缺乏水流之供給則又得以小熱氣動機例如德國 Zwickau 之 Heinrich 廠所製者，為引動機，此機即於其他應用，皆能得優良之效果。

如需要在封閉之器具中調攪，或同時需受灼熱而且附設迴流冷凝器者，則可將調攪器按第 33 圖所表演之方法，用水銀密封之。按是種組織式，決不致在內部發生超壓度，

欲使兩種相疊而不相混合之液體層將其互相攪和，必須將調攪翼適插置於兩液層之間。比重較高之沉底物例如鋅粉，鈉汞齊等，普通受小調攪器之攪動，尚不足以使生透混。



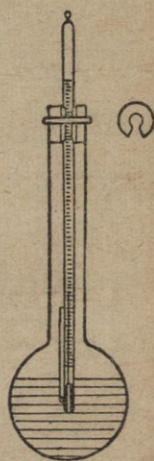
第 33 圖

遇到此種情形機械的調攪每易失效，乃須改用手執一玻箸，木條強劇攪動或經多次之搖盪以求達到目的。

按此乃又得應用所謂搖盪機 (Schüttelmaschine) 者，藉此能在不勻一系中達到最精密之機械性勻配度。至於貯器均係用窄頸具玻璃塞之玻瓶，且又必須具優良嚴密之琢毛面。瓶塞用一段橡皮管套着，併用細鐵絲在瓶頸部縛緊。凡遇複分解之能發生氣體及鉅量熱之游離者，則於貯入搖盪機之前，必須加以考慮以防其發生任何爆裂等危險。

熔點測定法

結晶體有機物質之精純度，得由檢測其熔點核定之。是種易於測定之常數又可用作物質之確認標準，及新化合物之特性標準。所用器械係一長頸圓燒瓶，瓶中賴一軟木塞插懸一枝曾經較準之溫度計。求能詳細察視計上所刻溫度數之全部，更宜用利刃將軟木塞割去一片 (第 34 圖)。灼熱之液體宜用濃純硫酸，將瓶之圓球部灌至 $\frac{3}{4}$ 容積。受試物質磨成粉狀貯於一小薄玻璃管中，此種薄玻璃管得取試管 (可用已損壞，然務須乾燥潔淨之試管) 按次述方法製造之。將試管在鼓焰燈上經旋轉灼熔，速即抽引，經數次練習即能製成具適當穿徑，計約為 1—1.5 毫米內闊度之小玻璃管矣。於是用剪刀將管之最適用部剪下，最佳宜約剪達雙倍管長度 (約 12 釐米)，由是乃可於其中央部分 (用小焰) 熔斷，即能同時得獲兩枝熔點小管。



第 34 圖

取小量極乾燥之受試物置於錶面玻璃或小块陶片上，用研錘或刮

刀壓碎成粉，貯入小管底部，使成一約達²毫米高度之貯積層。裝貯之法係將小管口插入粉中，經小心之敲擊使其自口部墮入管底。遇具強大黏着性之物質，則可將小管置於一長玻管中，使其滑落於一玻板或錶面玻璃上，經多次處理，賴其滑落之沖動力，乃將物質徐徐送至管底部。再則亦可用鎚將小管輕加擦動，即能使牢黏着之物質漸漸落入管底。

既已裝貯受試物之小管最佳宜用一滴濃硫酸將其黏附於溫度計，併使受試物適位於溫度計水銀球之中央部。水銀球於測試時，必須將其全部悉行浸入灼熱液中。裝置完畢乃可用不過大之斜噴火焰徐徐勻和拂灼瓶之四週。全部器械須置於直射照之光中。檢測具高熔點之物質，初宜迅速灼熱，灼至約近其熔點時又須使溫度緩緩升高。普通當是種時期間，在小管上部黏着之物質部分，受硫酸蒸汽上升之接觸乃生化學作用。至是務須小心繼續灼理；至最初陷落之物質化為透明之液狀，即已達到其熔點矣。物質之未預知其熔點者，則宜執行一次預審試驗以求得準確之判斷。

多種有機物質在熔融時每生分解作用，此得由其色彩變更，又或生氣體游離，自小管敏銳察覺之。是類物質不復具明晰之熔點，而係得一分解點，此點必皆與灼熱之速率相關，當迅速之溫度升高，其分解點亦因而較高於緩徐溫度升高時所測得者。再則其受灼熱所生變化影響，雖在其分解點以下，已可由於物質之縮小及化黏性等形態變異現象，普通名之曰“半融現象”(Sintern)，而知其確已生分解作用。

具分解性物質之熔點測定，宜先將灼熱液頗為迅速灼熱至約在其分解溫度之10—20度以下，於是減弱灼熱力，使溫度緩緩升高，每分鐘

間約升高 5 度之譜。

能熔融並不分解性物質而先期發生半融現象者，實為該物並不完全精純之確證，乃須再用製造上之複結晶或蒸餾處理將其提淨。然亦有數種物質雖已具完全精純度，而仍不免發生先期半融現象，即謂不能得明銳之熔融者。此種關係亦宜按所謂“液態結晶”理論引證之(Lehmann, Vorländer)。

照例，凡諸製獲之物質，必須經數次檢查其熔點不復發生變動者，方可視之為確已純淨。

不純物質之熔點所以較低於單純物質之原理，蓋係由其隨扈之雜質大多具已溶解性物質之作用所致；然而溶液之凝點則普通皆知其必較低於溶劑之凝點（冰點法 Kryoskopie）。由於是項關係點乃可賴以創立一種極重要之確認檢定法。假使用一種新方法製成一種化合物，由於熔點之測定，則又測知其與他種已知物之熔點相同，則可將其與該種已知物成極透和混合物，而檢定其混合後之熔點，如 A 與 B 不同，則當其混合後成為相互的混雜質，熔點必因而減低；如二物確屬同一物質，則於相混和後其熔點並不發生變化。執行“混合熔融試驗法”(Mischschmelzprobe)最佳宜在同一溫度計上檢驗該三種試料(A, B 及 A+B)，僅須經數次練習即能在溫度計之兩側及正面各黏着一枝小管，或如溫度計甚粗大亦可將三管均黏着於正面，同時檢定三個試料之熔點。

僅有一種情形下，即為遇同形性 (isomorph) 物質，則是項混合試驗法亦不復發生效用矣。

取小量物質在熔點檢測器中測定其沸點亦具有多種適用之方法。

硫酸灼熱液對於熔點測定至超過 250° 以上，亦每能發生危險；至其開始發生沸騰現像時須立即停止繼續灼熱，再則於事前亦宜約略估計燒瓶是否能耐受是種高溫度而不致爆裂。如於硫酸液中當其在灼熱時以硫酸鉀加入溶和，更能得較高之溫度（至 350° ）。是種灼熱液受冷，因初級硫酸鉀之結晶分泌能自凝固，故須先行溫熱至其適已熔融，乃可將溫度計插入。

以上各章所述者，僅為各項在製造實習中通用方法及手續之概要。至遇專門需要則可參考 Lassar-Cohn, Hans Meyer 及 Houben-Weyl 諸氏所編著，範圍廣大之基本專集。

乙 有 機 分 析 法

碳, 氫, 氮, 硫及鹵素之定性檢定法

碳及氫之測試： 物質在鉑片上灼理，能燃燒發生火焰（特殊例外例如 S），或分解遺剩黑色炭質，則可以視為係屬有機物質。碳及氫素可同時加以測試，按法祇須取乾燥之試料貯於一小試管中，另取數倍量先曾灼過之氧化銅精粉加入相和，在混合物上另加一薄層氧化銅，管口栓一插有灣成正角形玻璃管之軟木塞，用火將試管強行灼熱。如逸出之氣體能致使氫氧化鋇溶液生混濁現像（ CO_2 ）即為該種物質含有碳素之明證，至於氫素則得由試管上端較冷之內壁部有無小水滴之凝附為確證。

氮之測試： 取試料少許貯於一約具 5 毫米闊及 3 釐米長度之小灼管中，另加一粒先在濾紙中壓扁約具半棵扁豆大小之金屬鉀或鈉，在本生燈焰上灼至發生微弱之噴激及暗色分解現像。終更灼至紅熱度，趁熱將灼管浸入一貯有 5 立釐米水之小燒杯中。當浸漬時每因管內尚餘未消耗之鉀，遇水致生發火及碎裂作用（在通風櫥中工作！）。將溶液濾集使與碳及玻璃碎屑離去，如該物質中確有氮素之含存，因此乃轉化成氰化鉀，再取綠礬及氯化鐵溶液各二滴加入濾集液，併須測試該液是否呈鹼性反應，經 1—2 分鐘之灼理，如確有 KCN 之存在乃產生亞鐵氰化鉀。待鹼性溶液冷卻後，以鹽酸加入使呈酸性，則先前分泌存在之氫氧化鐵及氫氧化亞鐵悉復溶解，而亞鐵氰化鉀乃與氯化鐵按照著名之

反應化合爲柏林藍 (Berlinerblau)。故凡按上述方法處理而得一種青色沉澱，即爲確有氮素存在之明證。然如僅有微量氮素含存於受試物，則當用上項方法試驗時其始每不能直接產生青色沉澱，僅能得一青色溶液。將其經久時之靜置或過夜則又能有沉澱之析出。測試具易揮發性物質中之氮素宜用較長之灼管，俾使在管上端較冷部凝集之物質仍得多次迴流入管底，與熱鉀相接觸。再則遇物質其在中溫度即已能解除氮素者，例如重氮化合物 (Diazoverbindungen)，不復能用上述方法測試。必須取該項物質與氧化銅相和，在滿蓄碳酸氣流之管中經燃灼，將所生氣體通入苛性鉀液，如有氮氣之存在則並不受苛性鉀液之吸收(參觀後述氮之定量分析法)。

硫之測試： 硫之定性測試手續與氮素同。取受試物與鈉相和在小管中灼理，溶解於水，將是項水溶液之半量待冷以數滴鐵亞硝醯氰化鈉 (Nitroprussidnatrium) 溶液加入。鐵亞硝醯氰化鈉溶液宜於臨應用時取是項晶體數粒溶於冷水所成。如產生紫色色彩即爲表示有硫素存在之確證。因鐵亞硝醯氰化鈉之反應異常銳敏，並不能藉以測知硫含量之多寡，故宜取剩餘之半量溶液濾過，加以醋酸鉛溶液並加醋酸使呈酸性。按其是否僅生暗色混濁抑或生多寡不等之硫化鉛沉澱，即可藉以推測硫含量之多少。

易揮發性物質大多不宜用此種方法測試。宜按後述硫之定量分析法手續，與發煙硝酸相和在封灼管 (Bombenrohr) 中灼至 200—300°，將所得溶液和水沖淡，然後用氯化鋇以測試硫酸。

鹵酸之測試： 有機化合物中之氯，溴及碘，大多不屬於游子式化

合體，故僅於極少數情形下得直接用硝酸銀沉澱法檢定之。

求檢識同極 (homöopolar) 結合之鹵素，宜將受試物貯於一不過窄之試管中，加以超量化學精純之石灰，在本生燈焰上灼紅，趁熱將管浸入小量冷水中使其爆破，加化學精純之硝酸使呈酸性，濾過，以硝酸銀溶液加入。

物質之不含氮素者，則又可按氮素檢測法同樣手續用鈉灼理以測定鹵素。將灼熱之試管浸入冷水，碎裂後，經清濾將玻璃碎屑及分解物質濾去，以純硝酸加入濾過液，然後再以硝酸銀溶液注和。

最迅速及穩妥之鹵素檢驗宜用白亦而斯坦氏 (Beilstein) 試法。按法取扁豆大小之氧化銅一塊或 $\frac{1}{2}$ 釐米長之氧化銅小條，用一熔着於玻箸之鉑絲圍縛，在本生燈焰上灼至焰呈無色狀為止。待冷取至微量含有鹵素之物質洒於氧化銅上，再伸入本生燈焰之外部焰層中灼理，於是碳素先自燃燒可以察見焰呈光亮狀。不久光亮狀即行消滅而現出綠或青綠色，是即為由於鹵化銅蒸發化汽所致。再由焰色存在之耐久度又得藉以測知鹵素含量之多寡。或在軟木塞上栓插一銅絲亦可藉以執行白亦而斯坦氏試法。

在有機化合物中含存之其他元素如磷，砷，他種非金屬及有機結合之金屬，得先使該有機物質氧化(在封灼管中加和硝酸或和以硝石或過氧化鈉灼熔)毀滅，然後按尋常分析法檢驗之。

有機化合物之定性分析，對於檢證其基本組織成分之工作，僅具極小之需要性。至於重要而又困難之問題乃在如何檢定其化學及物理性質及反應，而得將其分門別類以歸納於何種化合物股中。凡諸有極性化

合物 (polare Verbindung) 固能極簡易地檢定其究屬酸類抑或鹽基類，然對於未悉組織之中性物質，欲求將其列入正確之物體股則又異常複雜及困難。求檢識最主要有機股之特徵（例如次舉之數種：醇基，醛基，酮基，酯，胺基，腓基，硝基等），及由其反應以區別其是否飽和，不飽和及芳香族物質，以及其他種種問題用實驗以求解答，必須學習有機製造化學為不可缺少之輔助學業。凡實習者不僅以能按主要化合物系求練習合成製造精純之物質為達到目的，而更須自己能信任其所製成之物品，精究其特殊之反應特徵，並須賴根本的實驗熟考及觀察以解釋其物質上之特性。因此在此書製造篇中所舉諸實驗例，目的即為使學習者練習於此項研究，故決不能忽略。必須視與製造工作具同等重要之價值。

在製造實習附屬之科學研究範圍中，凡諸化學家獨立研究一種物質時，必皆遇到一種問題，即為定性分析之訓練。因節省學業時間之關係，迄今尚有一種理想未能獲得實行，此蓋為在製造工作之後附加一有機物質定性檢識之教程。雖然，對於此一方面之訓練，無論如何必須加以嚴謹之注意。

本書實習部分對於上述問題之標準，係採 Hans Meyer 氏之鉅著“有機化合物之分析及構造測定”(Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen)一書。此外尚有 H. Staudinger 氏所著之“有機定性分析入門”(Anleitung zur organischen qualitativen Analyse) 第二版一九二九年柏林出版，則係一種編成合法分析程序之著作，得藉以檢定有機物質之分股及分族法，殊有參考之價值。

有機元素分析法⁽¹⁾

有機物質元素之定量檢測係用元素分析法(Elementar analyse), 按此能將碳素及氫素同時檢定, 至其他元素則各需執行一特殊之分析手續。

I. 杜馬氏 Dumas 氮素檢定法

秤準之物質貯於一滿蓄碳酸氣之管中, 用熾熱之氧化銅燃燒之, 於是碳素氧化為二氧化碳, 氫素氧化為水, 而氮素則仍屬游離之氣體逸出, 集獲於苛性鉀溶液面上執行體積計算測定之。所產生之氮氧化物得導經熾熱之銅絲網捲使其還原為氮素。執行氮素檢定法計需:

一枝由難熔性玻璃製成之燃燒管, 其長度以兩端能各透出爐外約 8 釐米為度;

一具完全不雜空氣之碳酸發生器; 一具真空乾燥器; 一只玻璃管塞;

一枝附有毛面塞之混合管 (其口端必須具能插入燃燒管中之闊度);

多個小秤管 (其口端必須具能伸入混合管度);

一只磁製小舟;

多個具毛面蓋之小玻璃瓶用以裝貯分析物質;

一只具光面底之小乳鉢;

(1) 本處所述之燃燒分析法 (Verbrennungsanalyse) 係採用德國明興國立試驗所 (Münchener Staatslaboratorium) 多年來研究所得之經驗為根本, 並即備述該研究所指定之 F. Henle 氏課程法。此外更可參閱 F. Henle 氏所著之 (有機化學實習) (Organ. chem. Praktikum), Leipzig 1921. 書中關於元素分析之各章。

一只貯氧化銅瓶連同橡皮塞；

穿有一孔之橡皮管塞，其適與燃燒管口吻合者；接合橡皮管；

500 克鐵絲狀之氧化銅；一枚具 10 釐米長度之銅絲網捲；⁽¹⁾

三枚具 2 釐米長度之銅絲網捲；⁽¹⁾

幹狀純苛性鉀；

一枝約長 $\frac{3}{4}$ 米勁直具有小鈎之鐵絲（用以移動銅絲網捲）；

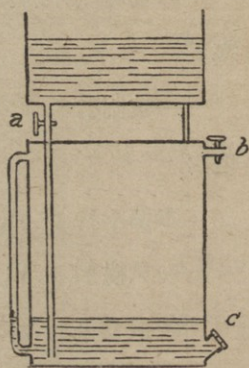
甲醇；兩方石棉板；玻璃棉。

氮素計 (Azotometer)，氣量計及燃燒爐則均由實習室置備供用。

準備

無空氣碳酸發生器：取小塊大理石貯於磁蒸鍋中澆以稀鹽酸，約經數秒鐘，用蒸餾水沖洗，併約經 2 小時之煮理，煮理之際須時常添加水量。煮畢將其貯入發生器，以煮過之水灌入下部二球，而以純濃鹽酸灌於上部空球中。間或存在之空氣泡可將管塞經短時之旋開，或將漏斗管經數次上下移動除去之。於是將管塞旋開使中部球內之水洩出，以鹽酸得與大理石相接觸為止。將管塞經多次之啓閉，使鹽酸與水生透和作用，至有強碳酸氣流之產生為度。發生器頂口裝一溢昇管，而於導氣管口則接連一貯有醋酸鉛溶液之洗氣瓶，藉以洗除間或存在之硫化氫。將中強度之氣流經 1—2 小時之洩導後，乃可將洗氣瓶之另一端用一附有螺夾之橡皮管夾閉，至於發生器管塞則始終旋開無庸關閉。

氧素蓄氣櫃之灌貯法：將管塞 a 及 b 旋開（第 35 圖）使下部貯器滿蓄以水。蓄滿後將管塞旋閉，復將螺旋蓋 c 旋開，取橡皮管一條一端接於氧氣鋼瓶，另一端自 c



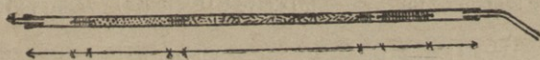
第 35 圖

(1) 10 厘米及 2 厘米長度之銅絲網捲牢捲於具 14 厘米及 6 厘米長度之粗直鋼絲上。較長之銅絲網捲在燃燒管中，須具易於移動性，而短捲則宜牢塞於管中。粗鋼絲之兩端宜用平鉗鉗成小鈎狀。

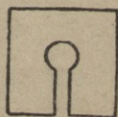
口伸入蓄氣櫃之下部貯器中，以氧氣通入。待氧氣灌滿後乃將螺旋蓋旋閉，併將上部貯器滿蓄水量，如將管塞 a 及 b 旋開，即於 b a 噴出氧氣。

燃燒管之清潔及裝貯法

燃燒管之清潔處理，宜用棉花或濾紙製成之團或捲，在管內執行多次之推動。既已擦淨乃取具 2 釐米長度之銅絲網捲塞入管中，將燃燒管之總長度分隔成 $\frac{2}{3}$ 及 $\frac{1}{3}$ 之兩段。是項銅絲網捲之厚度以其於塞入燃燒管後，必須經弱用力勾引方能移動者為合格。較長之隔離部分中灌貯鐵絲狀之氧化銅，且須先用篩篩過將雜附之塵屑等物除去，然後灌入燃燒管。用手在管外部輕加敲擊使氧化銅密集坐堅，乃再用第二個，與第一個具同樣厚度之短銅絲網捲塞閉。至是在燃燒管之此一端尚須遺剩約 20 釐米長度之空間，俾得容納還原銅絲網捲。在另一端較短之管部分中貯以較精細之氧化銅，⁽¹⁾ 係取上述鐵絲狀氧化銅經碎小處理所製成者。灌滿後再另取一具較易推動性之短銅絲網捲塞閉，併亦須留存約長 8 釐米之空間（第 36 圖）。銅絲網捲之清潔處理宜先在鼓焰燈焰上灼理，至焰不復呈綠色光亮為止。



第 36 圖



第 37 圖

已灌滿燃燒管之灼理：在燃燒管貯有精細氧化銅之一端設一玻璃管塞，將管架坐於燃燒爐中鋪有石棉紙之鐵槽上，使管塞正對蓄氣櫃。於是將爐內諸燈一次燃着，併將燈焰悉較至同樣高度，再將煤氣導

(1) 約長 2 毫米之銅絲段

管之總管塞旋較至各個焰尖適與鐵槽底相接觸爲度，乃將爐上陶磚蓋閉。經數分鐘之灼理，又將煤氣總管塞稍稍旋開，俾各焰能超過鐵槽於兩側騰起，然又以不復能於燃燒管上重行圍合爲限。經半小時之灼理，管乃呈中強之紅熱度。過速之灼熱易致管生碎裂之弊，故須避免。又以防護伸出爐外之管端受冷過甚，及防止橡皮塞受灼化焦起見，宜另加石棉騎板 (Asbestreiter) (第 37 圖) 兩方，套騎於管端。管既受灼至紅熱度乃可將氧素蓄氣櫃連接，以緩和之氧氣流通過。是項氧氣流宜先導經一貯水之洗氣瓶，用作數泡計 (Blasenzähler)。(1) 在燃燒管另一端出口處如已能測見有氧氣之噴出，乃可將氣流及火焰同時閉熄，靜待其自行冷卻。

還原銅絲網捲之製法： 取 1 立釐米甲醇注入一底部置有小團玻璃棉之試管中。於是將該約具 10 釐米長度之銅絲網捲在鼓焰燈上灼至亮紅熱度，立即送入試管，待燃着之氣體燒完，用塞栓閉。

氮素計之裝置： 用以蓄集及測量氮素之氮素計，宜先用稀鹽酸及蒸餾水洗淨。用作遮斷液之水銀量，以能隔斷量管與引導管之溝通度爲標準。於是將螺簧夾旋閉，將頂部管塞旋開，以具 50% 濃度之苛性鉀溶液灌入置於低處之玻璃球中，氮素計直至應用之前，宜與空氣相隔絕。

分析物質之乾燥法： 固態物質於分析之前須精研成粉，在蓄有硫酸之真空乾燥器中除離其溼分，至其重量恆定不變爲度。液體則宜用不真空之乾燥器乾燥之。對於酸類具敏感性之物質宜貯於裝有氫氧化鉀之真空乾燥器中處理，至具耐熱及具高熔點之物質，則可用熱空氣浴約於 110° 烘乾。含有結晶水或醇之物質可經空氣乾燥或在乾燥器中已達到重量恆定度後分析之。如該物質具極強吸含結晶溶劑力，則得在高度真空中當較高溫度乾燥之 (參閱前第 16 頁)。

(1) 測檢氮素所用之燃燒管，無需乎具完全乾燥無水度。

燃燒之手續

秤稱：一切需要秤稱之物件，因求得一致之溫度起見，必須至少於一小時以前置入天秤室中。物件之把握，在可能情形下必須應用鉗夾，否則亦須握其最窄小之部分。在秤稱之前須先測定天秤之零點。以 0.1 毫克為秤稱之精確度標準。

先將小秤管之重量約略秤定。將物質貯入，用布拭淨。秤取之物質傾於一先已貯有少許氧化銅之混合管中。再將小秤管連同遺剩之物質秤準其重量，由是即可計算分析物質之準確重量矣。執行氮素分析法普通計取受試物質自 0.1 至 0.16 之譜。

燃燒管之裝貯：先將燃燒管貯精細氧化銅絲一端（燃燒管之後端）之銅絲網捲取出，併將氧化銅傾入貯氧化銅之瓶中。混合管內之物質上再自氧化銅瓶傾注約達 5 釐米高度之精細氧化銅層，將玻塞栓牢經振盪妥行和透。於是乃將此項混合物傾入燃燒管。混合管須再用精細氧化銅振盪多次，各次振盪後悉皆傾於燃燒管中，至先前傾出之精細氧化銅絲悉仍灌入燃燒管為止。灌畢復以先前抽出之銅絲網捲推入，併用一單孔，插有一枝具管塞玻管之橡皮塞，將燃燒管口栓牢。在燃燒管前端，於還原銅絲網捲推入後，亦用一插有一枝向下斜灣形玻管之橡皮塞栓牢。是項橡皮塞必須有半段塞入管內，且其較細之一端亦必須與管內壁嚴密貼着。至於塞孔中所插小玻管，至多不宜有超過 1 毫米長度之伸出塞外。

器械之組合：將陶磚推開，以燃燒管架坐於冷燃燒爐中，乃將管塞玻管之外部口端用一具有螺簧夾之橡皮管與無空氣碳酸發生器之洗

氣瓶相接合。在燃燒管之另一端則與氮素計相接合。在每次燃燒以前，必須先執行檢測全部設備是否嚴密之手續，按法將氮素計之螺簧夾旋閉，而將碳酸發生器之螺簧夾旋開。至各部分壓力既已一致後，必須於數分鐘間在洗氣瓶內不復有氣泡之通過為合格。

實際燃燒處理：先將氮素計頂部管塞旋開，將玻璃球懸置於低處使計內一切苛性鉀溶液悉皆流入球中。於是將螺簧夾旋開，以 CO_2 氣流經 5 分鐘之活潑通過燃燒管，氣流之強弱得用洗氣瓶口螺簧夾較準之。欲求測知燃燒管內是否尚有空氣之存在，可將氮素計前螺簧夾旋閉，復將貯苛性鉀溶液之玻璃球舉高，使苛性鉀溶液仍灌入氮素計，以達到頂部管塞腔道中為度。至是將管塞旋閉併將玻璃球仍置於原來低處。於是又將螺簧夾旋開，鼓入上昇之氣泡必須生完全被吸收作用。經 3 分鐘之通導，不能產生可測量性容積（少於 0.1 立釐米）未受吸收氣體之蓄積。倘尚未能達到此項目的，則宜將氮素計頂管塞旋開，使苛性鉀溶液仍自流入低處玻璃球中，再將碳酸氣經數分鐘之通導，重按上述方法檢測之。至一切空氣悉已排除，乃可將洗氣瓶前螺簧夾旋閉，停止 CO_2 氣之通導，併亦將燃燒管後端之玻璃管塞旋閉。於是將還原銅絲網捲及一部分固定氧化銅下之燈燃着，同時併於管後端下亦燃着一至兩個燈焰，及將該部分上之陶磚蓋閉。在管之兩端將石棉騎板架上，併將其他需求保持冷度之管部分亦用小石棉騎板架隔以防灼熱。灼熱之手續亦須與前述燃燒管之灼理法具同樣謹慎度。至氧化銅已灼呈暗紅熱，還原銅絲網捲呈中紅熱度（得將直接日光遮蔽測視之），乃可將灼熱自兩側漸移向貯存受試物質之燃燒管部。按法先將陶磚逐段蓋閉，將其下部之燈燃着，火

焰宜逐漸放大，併於尚冷之部分仍用石棉騎板隔開。所宜注意者是爲陶磚之蓋閉及新燃着之燈，必須緩緩從事，勿使其生突然之強灼熱。如是將管之全部悉行逐步灼至暗紅熱度。至於貯存受試物質之管部，務宜始終保持冷卻度，必須待已有足夠長度氧化銅層熾熱後，方可漸漸將其灼熱。

燃燒管受熱，碳酸氣乃自逸入氮素計。至達正式燃燒度乃生逐步增多及增巨之氮氣泡逸離作用。且以每秒鐘有一個至兩個氣泡之逸出爲燃燒合度之標準。如氣泡之發生過於迅速，可將陶磚暫時啓開，及將附近分析物質之燈焰旋閉，以緩和之。燃燒完畢則僅復有小數氣泡逸過，併已悉皆受苛性鉀溶液之吸收。在管中遺留之氮氣，宜用緩和之 CO_2 氣流通過，將其驅入氮素計，至逸過之氣泡仍復微小，與開始分析時呈同樣情形，及於氮素計中不復生容積增大現像(5—10 分鐘)爲止。於是將氮素計之螺簧夾旋閉，立即將燃燒管口之橡皮塞拔出，使各分離，更先將還原銅絲網捲下之火焰旋熄，次將碳酸發生器移開，另以氧素蓄氣櫃接上，以氧氣通入管中，至在管前端已測得有氧氣之噴出，乃可將全部火焰悉行熄滅。待管冷卻後，併將銅絲網捲重行還原處理，則此管又已準備妥畢，可供繼續執行氮素檢測之用矣。

讀數：將氮素計置於氣壓計室中，併懸一溫度計於其旁(溫度計之水銀球宜懸置於接近氣體容積之中部處!)，至少須經一小時之靜置。使氮素計頂管塞具確切可靠之嚴密度，則於頂部管塞以上之小管腔中務必數毫米苛性鉀溶液之存在，在苛性鉀溶液面上存在之小氣泡，得將貯苛性鉀溶液之玻球上下移動，使計內液體亦生移動而除去之。至是

將此項圓玻球，懸置於適使球內液平面與量管內液平面具等高度之處。乃可將適與量管內液體凹面底邊相吻合之管外刻度線讀數錄下。同時又將溫度及氣壓度記下。

分析之計算法：氮素之百分含量計為：

$$\% N = \left(0.12507 \cdot \frac{1}{1+at} \cdot \frac{b-\delta-e}{760} \right) \cdot \frac{v}{s}$$

上項公式之解釋如次： v 為錄下之氮素容積， s 為所用分析物質量， t 為溫度， $a = \frac{1}{273} = 0.003663$ ， b 為氣壓度， δ 為氣壓度在 0° 之較準數， e 為苛性鉀溶液當 t° 之張力。⁽¹⁾

本種測定法之差誤限度：向上 = 0.3%，向下 = 0.1%。

已用過之器械仍得立即用以執行第二次之分析工作。氮素計內苛性鉀溶液經 4—5 次應用後，須重換新溶液。

II. 李比希氏 (Liebig) 碳素及氫素檢定法，

(一) 不含他種元素時之碳、氫及氧素分析法。

本法之原理係使秤準量之物質在燃燒管中，使受熾熱氧化銅之氧化，而將氧化產生物，二氧化碳用苛性鉀溶液，水用氯化鈣吸收，然後秤準其集獲量。燃燒宜在氧氣流中執行，然亦有在封閉之管中燃燒者。

執行本種燃燒法除以前對於氮素燃燒所用各物外，尚需次列各種物件：

(1) 上列公式中括弧內諸 $b - \delta - e$ 及 t 等不同之數值，可於書末附表中檢查之。由於記錄之氣壓度 b 對於 δ 可以 $\frac{t}{8}$ 對於 e 以 $\frac{t}{5}$ 減去而得適當的精準度。例如記錄之 $b = 738$ 毫米， $t = 20$ ，按表檢查之則 $p = 738 - 2.5 - 4 = 731.5$ 。如用對數計算法則可應用 Küster 氏所著之計算法。

- 一具空氣蓄氣櫃；一具空氣及氧素乾燥器；
- 三米清潔，厚壁，窄橡皮管，用以接合乾燥器及蓄氣櫃；
- 一枝普通直形氯化鈣管；
- 精粒狀氯化鈣；一只苛性鉀溶液球 (Kaliapparat)；
- 一枝氯化鈣管用以測定水量者。

準 備

燃燒管： 一切氧化銅之準備⁽¹⁾及燃燒管之灌貯等手續與氮素檢定法同，僅於還原銅絲網捲則另取一已氧化之銅絲網捲代替之。最須注意者則為管內務必具完全乾燥度，在每次執行燃燒之前，須將管經10—15分鐘之灼熱於200°，同時以緩和之空氣流通過，在冷管端凝附之水，宜用一熱陶磚將其小心除去，然又不宜使陶磚與管相接觸。既將火焰旋熄後，立即用橡皮塞將燃燒管前端口栓閉，任其在蓄氣櫃壓力下徐自冷卻。

空氣蓄氣櫃之灌貯(觀前第35圖)： 先將螺旋蓋c旋落，次將管塞b旋開，使蓄氣櫃下部貯器中之水洩去。於是復將螺蓋旋閉，併以水灌滿於上部貯器中，即已具可應用度矣。

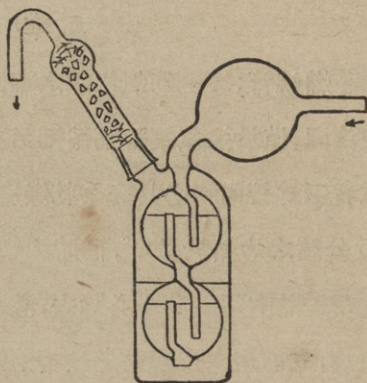
乾燥器： 使空氣及氧氣與碳酸及濕分相除離，宜將該兩種氣體各導經一乾燥器。乾燥器係用一貯有苛性鉀溶液(1:1)之洗氣瓶，及一貯有碱石灰(Natronkalk)及氯化鈣之管所組成。與此連接之玻璃管塞及一三路管塞，乃得任意使空氣及氧氣經一具有螺簧夾，及於閑散口部連接一氯化鈣管之單導管洩出。至於氣流之強弱則端賴乎該螺簧夾較準

(1) 檢定C及H須另取新鮮氧化銅，不宜與氮素燃燒管之氧化銅相混用。

之。本處所用之橡皮管，須選取先前從未應用於其他工作之新管。

吸收器

甲) 苛性鉀溶液球：具介紹價值者有 Greiner 及 Friedrich 二氏之螺旋式苛性鉀溶液球，氣體在本種球內係經一螺旋形管通過苛性鉀溶液，及 Dr. Bender u. Dr. Hobein 公司 (München) 所製之三球式器 (第 38 圖)。球中貯以預先配備具 50% 濃度之苛性鉀溶液。所用氫氧化鉀，不宜取曾用酒精洗淨者。每灌貯一次足敷兩次燃燒之用 (約 1 克 CO_2)。球器外部用乾布拭淨。熔連之管中亦須避免苛性鉀溶液之沾附，除離之法得用濾紙所製之小紙捲伸入管內吸去之。具毛玻璃面



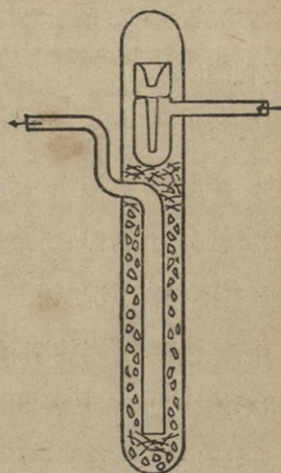
第 38 圖

之小管中貯以精粒狀氯化鈣，併用玻璃棉阻止其下落；所貯氯化鈣於八次燃燒後須重行換新。毛玻璃面上宜用脂肪稍稍塗滑。全部器具當不應用時必皆用封栓嚴密栓閉，所謂封栓者係用二段短橡皮管密套着於球器之兩口，在橡皮管之另一側口部又各密塞一短玻箸栓閉之。

乙) 氯化鈣管：Dr. Bender u. Dr. Hobein 式具毛玻璃底蓋之氯化鈣管最有介紹之價值。管之下半部貯以精粒狀氯化鈣，塞以玻璃棉以阻止其發生動搖。在未將底蓋裝上之前，須使毛面上沾着之玻璃棉完全除離，併用脂肪稍行塗滑。底蓋用粗橡皮帶繫牢。另一種單個式氯化鈣管 (第 39 圖) 亦具同樣優良之效用率。以氯化鈣每含有鹽基性成分，

故於第一次應用之前須約經 $\frac{1}{2}$ 小時以活潑碳酸氣流通導，繼將氯化鈣管之另一端管口用封栓塞閉，就碳酸發生器之壓力下靜置過夜。次日另以空氣通過將 CO_2 氣逐出。管外部之清潔法與苛性鉀溶液球同。求將是項管能懸掛於天秤上，又宜另繫一鋁絲為吊鈎。在不應用時必皆用封栓塞閉。

其他應用於C及H檢定之器械，悉按照前氮素檢定法所述手續準備之。即如分析物質之乾燥法亦皆相同。



第 39 圖

燃燒之手續

秤稱： 吸收器至少必須於秤前一小時置入天秤室，併用乾布拭去外部沾附之塵屑。是項清潔處理不宜執行於直接秤稱之前，秤稱時須將封栓及底座卸落，不可連同秤稱。分析物質之秤稱與氮素檢定法同。約秤取物質 0.12—0.16 克。秤畢乃可立即執行

燃燒管之裝貯： 手續與氮素檢定法同。

器械之組合： 在燃燒管後端即為接近分析物質處之管口，栓一插有玻璃管塞之橡皮塞，併附連一直形氯化鈣管。 CaCl_2 管又與乾燥器之三路管用橡皮管連接，至於乾燥器則復自與空氣及氧氣蓄氣櫃相連合。燃燒管之前端口亦栓一橡皮塞，直接與氯化鈣管通連水袋之小玻管相連接。連接之方法宜先將橡皮塞栓於燃燒管，然後徐徐以氯化鈣管水袋上之小玻管經旋動推入橡皮塞孔。苛性鉀溶液球坐於鐵支架或木塊座

中，用約長 3—4 釐米無節之橡皮管與 CaCl_2 管相連接，且須使兩器之支管能直接接觸為宜。橡皮與玻璃之磨擦阻力，得經多次吹氣通過塞孔及管腔以減小之。在執行正式燃燒之前亦須先檢測全部設備之是否已具完全嚴密度。按法將苛性鉀溶液球之封栓塞牢，將燃燒管與乾燥器銜接之管塞旋開，俾將其通連於蓄氣櫃。至壓力既已抵消後，必須於數分鐘內，不得再於洗氣瓶及乾燥器中發生氣泡昇逸現象。至是再執行一反向測檢法，將管塞旋閉。如於燃燒管與 CaCl_2 管及苛性鉀溶液球銜接處稍不嚴密，即可見苛性鉀溶液球內之液平面立即發生變動。是項弊點多係由連接管及封栓之不嚴密所致。測試完畢先將管塞旋開，然後謹慎將苛性鉀溶液球上之封栓拔去。

實際燃燒處理：實際燃燒得於封管或氧氣流中執行之。用第二種方法則對於氧氣流須加規定，以每兩秒鐘有一個氣泡通過苛性鉀溶液球為標準。於是先將管前部固定氧化銅下之燈燃着，繼將管尾最外部二燈燃着，併將燈上陶磚蓋閉，於燃燒管兩端各架一石棉騎板，且於燃燒管尚須保持冷度之部分亦用小石棉騎板隔離之。至各部分按照氮素檢定之工作手續經 $\frac{1}{4}$ 至 $\frac{1}{2}$ 小時之灼理，漸已灼至呈中紅熱度（遇難燃燒性物質可將灼熱度稍稍增強），乃可漸將火焰移向分析物質，先將該段管上陶磚蓋閉，使該部分管先行溫熱然後將管下燈燃着。至於執行本項工作之時間規定，亦以苛性鉀溶液球中之氣泡數為準則。其始通過苛性鉀溶液球之氣泡數，每秒鐘至多不得超過一至二個氣泡。至物質既受灼燃氣泡數乃突然活潑增多，在燃燒管前端伸出爐外之管端上乃發生水膜，漸自凝成水滴。漸又可以測見苛性鉀溶液球內通過之氣泡，一部分

乃完全受液體之吸收。燃燒之速率不宜過強，總以苛性鉀溶液球內之氣泡通過尚具可計數度為標準。藉陶磚之啓閉及燈焰之大小，頗易加以較準。

至全部管均已灼至紅熱度，而碳酸氣之發生漸自減弱，乃可將氧氣流增強。如用封管執行燃燒工作則可用熱陶磚將管尾部凝集之水烘逼移向前方。以燃燒時所生金屬銅具強大之吸收氧素作用，故須有一時期以頗強之氧氣流鼓過，至苛性鉀溶液球內氣泡數又復逐漸增多，始可漸漸減弱氧氣流之通導。如所通過之氧氣流速率尚不足以抵抗苛性鉀溶液球內液體之反昇力，則宜改用空氣流通導以代氧氣。至全部器械最前端口已能測得確有氧氣噴出時，乃須將氧氣流停止，將空氣流通導 10 分鐘，俾使氧氣完全排除。空氣流之速率亦以較至苛性鉀溶液球內每分鐘最多有兩個氣泡之通過為標準。當通導空氣時漸將火焰減弱，併用熱陶磚將管前端凝集之水烘逼入氯化鈣管。

燃燒完畢先將吸收器卸落，以封栓密塞，置入天秤室。經一小時之靜置尚得於當天執行秤稱工作。

計算： 碳及氫之百分含量得按次列公式計算之：

$$\% C = \frac{\text{測得之 } CO_2}{\text{物質}} \cdot \frac{300}{11}$$

$$\% H = \frac{\text{測得之 } H_2O}{\text{物質}} \cdot \frac{201.6}{18.016}$$

計算宜用 Küster 氏之對數表。對於碳素之差誤限度為 $\pm 0.3\%$ ，氫素計為 $+0.3\%$ 及 -0.1% 。優良之分析結果計約得 $0.1\% C$ 之較少及 $0.1\% H$ 之較多值。

後處理工作：既將吸收器卸離後，將火熄滅，用橡皮塞栓閉燃燒管前端，使其在蓄氣櫃壓力下漸自冷卻。至於該管之繼續應用性與氮素檢定法所述情形同。如管內裝置悉屬合度，則殊無需乎於每次燃燒之前執行久長之灼理。祇須於每次燃燒前以空氣流經 10—15 分鐘之通導於灼達中熱度之燃燒管，將管內部完全烘乾即足以應用矣。

如於氯化鈣管之水袋中，經多次應用，蓄有鉅量之水，則可經洒動除去之，併用濾紙將小管吸乾。每經兩次燃燒須將苛性鉀溶液及氯化鈣重行換新。

(二) 有氮素存在之分析法。

如分析物質含有氮素，則所用燃燒管宜按氮素檢定手續裝貯。惟對於已裝貯之管及還原銅絲網捲，必須完全將水及碳酸除淨。按照(一)所述情形乾燥之。還原銅絲網捲之處理法如次：先將銅絲網捲在鼓焰燈焰上灼至紅熱，立即貯入一底部蓄有少許玻璃棉及約 1 立釐米甲醇之封管中，待管口火焰熄滅乃用一插有玻璃管塞之橡皮塞栓於管口，併將管塞與一水注唧筒銜接，使管內生真空作用。於是用強噴燈焰灼熱約 10 分鐘，至管塞及橡皮塞悉已烘乾為度，然又須注意不宜將橡皮燒焦，乃將管塞旋閉，使此已還原之銅絲網捲直至應用之前始終貯藏於真空管中。再則又可將貯於普通試管內之已還原銅絲網捲，置於具 100 至 125° 熱度之烘箱中烘熱一小時，亦能達乾燥之目的。如該本來呈光亮狀之還原銅絲網捲稍呈失光狀，並無防礙。

燃燒在封閉之管中執行之。還原銅絲網捲須灼至亮紅熱度。在將通導氧氣之前宜先將還原銅絲網捲下燈焰旋熄。遇含氮較鉅之硝基化合

物則又宜應用兩枝還原銅絲網捲。

(三) 有鹵素及硫素存在之分析法。

如於受分析物質中含有鹵素或硫素，則當燃燒時能發生銅鹵化物及二氧化硫。前一種當紅熱度頗易揮發乃泌集於燃燒管前端或氯化鈣管中。至二氧化硫則受苛性鉀溶液所吸收。因此須於燃燒管前端貯以約長 15—20 釐米之鉻酸鉛層，於是則鹵素悉行化合為鉛鹵化物，硫則化合為硫酸鉻留下。然以此項物質受強灼亦具揮發性，故於燃燒管接近吸收器處之鉻酸鉛部分，不宜受灼過強，僅以灼至不復有水份之遺留為度。按此最佳宜使鉻酸鉛之一部分，鋪貯於伸出爐外之管部分中，且即於爐內貯有鉻酸鉛之燃燒管部亦不宜灼至與氧化銅具同樣熱度。

如受分析物質除鹵素，硫素以外尚含有氮素則更須於氧化銅及鉻酸鉛層間加一還原銅絲網捲，氧化銅層當然必須因此減短。已經一次用過於含鹵素及硫素物質燃燒之氧化銅，照例不得再將其用於檢定不含鹵素及硫素之碳、氫檢定工作中。

(四) 在小磁舟中之燃燒法。

前述以物質與精氧化銅混和之燃燒法，又得改在小磁舟或鉑製小舟(接觸作用)中執行之。應用小舟之優點為：

(一) 節省時間；當秤稱物質及吸收器之際，已可同時將鐵絲狀氧化銅執行灼熱處理。

(二) 不悉量之燃燒得由舟中遺留之炭檢識之。

(三) 灼剩之無機物質可加以檢定及秤其重量。

燃燒管裝貯與碳、氫之檢定法同。惟於原來裝灌精氧化銅處，則代

以小磁舟及一約長 10 釐米，具易推動性之氧化銅絲網捲。燃燒管之貯載小磁舟部，必須具透明狀，俾得賴以察視燃燒之經過。燃燒管內部於每次執行燃燒之前，照例須先經短時灼理，通以空氣流乾燥之。至前部管已灼至紅熱度，乃可將後部管下火焰旋熄待其漸自冷卻。在此時期間即可秤稱吸收器，及先已在鼓焰燈焰上灼過，又在乾燥器內冷卻之小磁舟，先將空磁舟秤準，次再秤定其已貯物質後之重量。

至是停止空氣流之通導，在管前端接以氯化鈣管及苛性鉀溶液球。用鐵絲鈎將尾端具易推動性銅絲網捲鈎出，暫貯於乾燥器中，將貯有物質之小磁舟送入管內。仍又將先前鈎出之銅絲網捲推入，然後將此管尾端與一乾燥器相連接。燃燒時通以氧氣流，一切手續同前。

受灼時呈激烈之分解現象者，不宜用磁舟燃燒法。

(五) 有鹼金及土鹼金族存在之分析法。

遇含有鹼金或土鹼金族之分析物質，宜在小磁舟中燃燒，併於物質上鋪以鉻酸鉀層，藉以使燃燒時所生穩定性碳酸鹽類生分解作用。所用鉻酸鉀宜先熔融，磨成精粉，於應用之前一日貯藏於乾燥器中。燃燒之時間，以先自發泡膨脹之物體復自完全縮小熔融為止。

(六) 液體之燃燒法。

液體宜貯於具有毛細管之小玻璃球中，執行燃燒分析法。玻璃球之製法如次，取一潔淨薄玻璃管在兩接近之處於鼓焰燈焰上灼成不過細之毛細管。灼熔其一，乃將梨形之玻管部經不息的轉動在鼓焰燈焰上灼至熾熱度，利用玻管用口吹成一玻璃球，其穿徑以 5—7 毫米為度，俾得容納於小磁舟中而送入燃燒管。同時製成多個是項小玻璃球，貯於乾燥器中以

供隨時應用。

物質之灌貯：求以分析物質貯入小玻璃球(已秤知重量者)可將玻璃球之毛細管向下插於一貯有分析液體之貯器中。將乾燥器執行真空處理乃將小玻璃球內空氣吸去。再將空氣洩入乾燥器則液體乃自行吸入球中。如經執行局部的真空處理，即可較準玻璃球吸貯液體量之多少。將玻璃球外部拭淨，併用小火將毛細管中存着之液體灼離，待冷乃可秤稱其重量。秤稱時絕對不宜以手把握玻璃球。而祇能握於毛細管部。

燃燒管之裝貯：執行本項燃燒處理，係用按小磁舟燃燒法所準備之燃燒管。其後部須具透明狀，再如該物質尚含有氮，硫或鹵素等物則又須按前述各項方法準備。小玻璃球貯於小磁舟中，送入燃燒管內，併使小玻璃球之毛細管口指向吸收器。小磁舟後再塞一約長 10 釐米，具易推動性之氧化銅絲網捲。遇過易分解揮發及極難燃燒之物質，其能遺留炭狀剩餘物者，則又宜將玻璃球擊碎。按法先於管內鋪一約長 2—3 釐米精氧化銅層，將燃燒管微舉起使呈傾斜狀，乃取玻璃球以毛細管向前投入管內，於是再取該具易推動性約長 10 釐米之銅絲網捲推入，將玻璃球壓碎。具極難揮發性之液體亦得直接在小磁舟中燃燒之。

燃燒：執行液體燃燒分析之手續，更宜較固態物質之燃燒謹慎從事。宜在氧氣流中徐徐燃燒。先將貯有玻璃球之燃燒管部用石棉騎板或覆以濕石棉，以保持其冷卻度，待燃燒管前半部鐵絲狀氧化銅已灼至中紅熱度，而管之最外後端亦已灼熱後，乃可將貯玻璃球之管部以熱陶磚時時接近，使液體自球內逸出。至是謹慎自兩側漸將灼熱焰移向分析物質。於移灼之前必須先用熱陶磚預行溫熱。直至最後始得將玻璃部下之燈燃着。

能根本熟習有機元素分析之方法，實為求得美滿科學研究之唯一條件。凡諸預備作博士論文者，如不能燃燒分析法，對其研究實屬極大之障礙，蓋因此不復能明確決定其所製新物質之組織成分也。

在明興國立試驗所中之規例，各實習生對於每股（不雜他種元素時之氮素檢定，碳及氫之檢定；碳，氫有氮素存在時之檢定法；有硫或鹵素存在之檢定，液體燃燒法）必須執行兩個燃燒分析，所分析者為實習生未知組織之物質，必須待其分析得準確結果後，方能轉習次一股之燃燒分析法。至元素分析完畢乃舉行一次分析考試。

III. 鹵素硫及其他元素之檢定法。

有機物質其於碳，氫，氧及氮以外，尚含有他種元素者，當執行分析檢定時，大多取與紅色發煙硝酸和貯於封管中灼理，使生氧化作用。於是將鹵素定為鹵化銀，硫定為硫酸鋇，磷定為磷酸鎂鈹或相當的定為焦磷酸鎂（卡留斯氏 Carius 法）。

鹵素亦可用絕不含鹵素之石灰灼理，使其化為鹵化鈣而檢定之。是項石灰法得應用於一切鹵素檢定法，至卡留斯氏法則對於數種芳香族鹵化物反具極難分解性。按布許氏 (M. Busch) 法用水化肼 (Hydrazinhydrat) 及活性鈣，亦能使有機性結合之鹵素按簡單之手續執行定量檢定。

結着不甚穩定之鹵素，例如鹵化醴類 (Säurehalogenide)，不易揮發性之鹵化烴 (Alkylhalogenide)，則可將受分析物質與純酒精性氫氧化鉀溶液相和在迴流冷凝器下經片時之煮理，繼將酒精蒸去然後按尋常方法檢定游子化之鹵素。如用校正的酒精性鹼金溶液則每能賴簡單之酸性定量滴定法檢定之。因玻璃之大多數皆具鹼性度，故於執行上項檢定時，祇能應用優妥蒸過之亦那燒瓶為貯器。參觀後第 104 頁，一氣甲苯之分析法。

難揮發性鹵素化合物又得和以過氧化鈉灼至紅熱度，使其轉化為鹵化物(潑靈斯漢姆氏 H. Pringsheim)。

鹽類中之鹼金及土鹼金物係用濃硫酸執行化煙蒸發處理使其化為硫酸鹽檢定之。

執行上述種種檢定法計需次列各項物品：

多枝由難熔性玻璃所製，一端熔閉之玻管，至少須具 50 釐米長度及鉛筆厚度者；

熔封管 (Einschmelzrohr)；小厚壁式，闊標本瓶(又名製品瓶)；一枝漏斗管；

由半融性玻璃製成之玻璃坩堝連同濾板或哥許氏坩堝 (Gooch-tiegel)，吸引瓶連同受接管及橡皮圈；

固態硝酸銀；

純石灰(不含鹵素，石膏及硫化金屬者)；

已知灰燼含量之濾紙；

精純之石棉：先將石棉中粗塊狀雜質用機械處理除去，浸入鉅量稀純硝酸中(1 分硝酸加 5 至 10 分水) 煮理約一小時，併須時時更換新鮮液體處理。每次換液時將最精細之石棉連同液體傾離，更將長纖維石棉蓄藏於貯有稀硝酸蓋閉之瓶中。

(一) 用石灰法檢定鹵素之手續。

燃燒管之裝貯：在一約長 50 釐米，一端封閉之燃燒管中，貯以約高 3—5 釐米之純石灰層，用濾紙將上端管口沾着之石灰拭去。於是以前乾燥秤準重量之物質自一小秤管傾入，其上再加一約高 3—5 釐米之石灰層，藉石灰之灌入，得將管壁沾附之物質和同帶落。欲使石灰與分析物質透和，宜將管斜置或直立，用手輕拍或經振動而達到目的。和透再

以石灰貯入，至遠離管口 10 釐米高度。再將管平置輕拍，使於頂面產生一通氣溝。

管之灼熱： 已裝貯完畢之管，坐於爐中，仍使管端伸於爐外，先將前半部管灼至紅熱度，逐漸移動灼向貯物質處。灼理時並不發生燃燒作用，故僅於管口逸出一種稍帶色彩具焦嗅之蒸汽。鹵素悉量留存管內。既將全部管灼至紅熱度仍繼續灼理 $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ 小時，然後靜待冷卻，併將管口栓閉。

溶解及沉澱： 管內物既已冷卻後，乃可小心將其傾入一具 1 呎容量，貯有少量蒸餾水之大燒杯中。先用蒸餾水次用稀純硝酸 (1:3) 將管內物悉行洗出。如雖經沖洗尚不能使管內物完全引出，則可將尚具乾燥度之管灼熱立即浸入杯中使其自行裂碎(如能將管內物悉行取出，則該管尚得經多次之繼續應用)。徐徐添加稀純硝酸，石灰乃漸悉行溶解，將炭及玻璃碎屑濾離，用極稀硝酸沖洗，終以硝酸銀加入濾過液使鹵素生沉澱作用。

用哥許氏坩堝之清濾法： 哥許氏坩堝之準備工作宜在上述手續之前及在同時期間執行之。取數立釐米石棉漿注於試管中加以蒸餾水，靜置數秒鐘，待其自行沉集，將水連同精細纖維注入另一試管中。經數次洗注後，先以長纖維石棉傾入坩堝次再以精細石棉纖維注入。至是以穿有多孔之小磁濾板裝上，在水注唧筒上強行吸引，併以蒸餾水沖洗多次，使精細纖維勻遍鋪着。吸乾，將坩堝置入烘箱，當 130° 烘至完全乾燥及其重量不復發生變動為止。

清濾鹵化銀更佳宜用 Schott-Jena 廠所製之玻璃坩堝，此物之底部係由半融性玻璃所製成。

燒杯中物體徐徐溫熱至鹵化銀悉行沉集，上部液呈澄清狀時，乃可將上部液注於坩堝經微弱之吸引濾過。遺剩之沉澱用具 60—80° 溫度含有硝酸之水浸理 4—5 次，至濾過液不復含有銀素為度。於是乃利用一附有橡皮扇之玻箸將鹵化銀悉量洗注入坩堝。按此則可免去在坩堝中執行後洗滌之手續。能注意上述之規則，及應用始終呈酸性及相同溫度之洗滌液沖洗，即能避免濾過液發生混濁狀之弊。如仍不免發生此種現像，則宜再行溫熱待其沉澱後再施以清濾工作。濾畢將坩堝在 180° 烘乾，至重量不復生變動時秤準之。在一切處理時須防鹵化銀與光相接觸。鹵素檢定之差限度計為 $\pm 0.3\%$ 。

(二) 布許氏之鹵素檢定法。⁽¹⁾

本法之原理如次，蓋以水化肼在鹼性溶液中受金屬鉑之接觸，能生按次列方程式之分解作用： $N_2H_5-OH \rightarrow N_2 + 2H_2 + H_2O$ 。所生氫素立即用以對於結合性鹵素發生接觸性加氫游子化作用。接觸劑可用沉澱於硫酸鉍上之鈀（製法觀後第 376 頁），或鎳（Kelber, Ber. 50, 305 [1917]）或最佳應用鈀化碳酸鈣（palladiniertes Calciumcarbonat）。

取 50 克熱沉澱及妥善洗淨之碳酸鈣，與約 200 立厘米水攪成懸濁狀液，另取 1 克 $PdCl_2$ 之溶液經振盪及弱溫熱相加和。待碳酸鈣上液體完全褪色後可將其傾去，用蒸餾水洗滌多次，經強吸引濾集。濾集物須經久時之洗滌，至濾過液不復含有 Cl^- 為止，於是貯入真空乾燥器中，待其乾燥後貯藏於能嚴密栓閉之玻璃瓶中。所吸收之氫氧化亞鈀於應用時即生還原作用。

(1) Ang. Ch. 38, 519 (1925); B. 62, 2612 (1929).

檢定之手續 取 0.1—0.2 克物質貯入一具 100 立釐米容積之圓燒瓶中，加以 15—20 立釐米甲醇使其溶解，再加 5 立釐米純淨無色具百分之五濃度之甲醇性氫氧化鉀溶液及 1 克 Pd 接觸劑。於是又取 10 滴水化脲滴入，將液體在迴流冷凝器下（用軟木塞！）及水蒸釜上經 $\frac{1}{2}$ 小時之灼熱。濾過用少量酒精繼用水洗滌，復經蒸發將濾過液中之主量酒精蒸去。如於此時或於其冷卻後有加氫物體之分泌，則宜再行濾過及加硝酸使呈酸性。如所取係有機酸類，則於加酸之際每能發生沉澱作用。遇到此種情形，必須於未加硝酸銀之前，再先將沉澱濾去。至於加硝酸銀後所生鹵化銀，則經吸引濾集於哥許氏坩堝中，用熱酒精及熱水洗淨。

因有機物質每能發生（然僅極少數）受鹵化銀吸着之危險，故於此處如能應用硫氰化物滴定法殊有特殊介紹之價值。

本種優美之方法祇限於用以檢定具溶解於酒精及水之物質中之鹵素，且又不能有硫、磷及砷之同時含存，蓋此三種元素能使接觸劑失卻效用也。差度限計為 $\pm 0.3\%$ 。

將已用過之接觸劑與醋酸相處理使碳酸鈣溶解仍能將鉍重行集獲。有若干種物質按本項方法並不能得精準之結果。最可靠之鹵素檢定法實為卡留斯氏法。

(三)卡留斯氏之鹵素檢定法。

熔封管裝貯法：在一厚壁之小製品瓶中秤貯 0.1—0.2 克乾燥物質。另秤取按照最高估計鹵素所能化合之精粉狀硝酸銀量，用漏斗管送入熔封管底部。再取紅色發煙硝酸 20—30 滴（約 1 立釐米）加入，惟須注意不宜使其沾附於熔封管上部壁上，併以貯有物質之小製品瓶投入。

在熔封管未熔閉及未插置於鐵套筒以前必須慎防物質與發煙硝酸相接觸。凡遇亞硝酸蒸汽即生分解之物質宜再覆以小量硝酸銀。裝貯完畢須立即執行熔閉工作。

熔閉：熔封管宜在鼓焰燈焰上熔閉之。熔閉之手續以左手握於稍超過中心點之熔封管上半部，位置愈斜愈佳，然又須注意勿使有硝酸之侵入貯物質管。在熔灼時期間必須將管始終緩緩旋轉。先將管口灼於光亮焰中，逐漸以空氣鼓入使光亮徐徐消滅。至玻璃已呈軟性乃另取一先已灼紅之薄玻璃箸熔着於管口內壁，併將其連同附着之壁引使與對面管壁相接觸，至此邊壁亦已熔着，乃將玻璃箸引至約在管之軸心部位上。於是更將管口稍下尙呈圓筒形之管部分先用光亮焰，繼用無光焰尖將其灼軟。灼熱之際必須不息旋動，然不能將其抽引。至受灼處玻璃生縮灣及化厚現像，乃可將其抽出焰外徐徐引直。待玻璃凝固，復用一小焰將引成之毛細管熔合。毛細管須呈直形，具厚壁及細腔，熔封管先在光亮焰中徐徐減冷，至完全冷卻後插入鐵套筒，以毛細管約伸出筒外數釐米為度。如熔封管太短則宜於保護套筒底部填以細沙或鐵屑。當熔封管尙呈熔合狀時不得將其抽出保護套筒及炸裂室 (Bombenraum)。

管之灼理：熔封管連同鐵套筒貯入鐵炮爐（又名炸裂爐或激射爐）(Bomben oder Schiessofen)，毛細管斜向上，直對具有收集碎屑器之牆壁，然後將爐關閉。每一爐中能同時灼理多枝熔封管。將爐下燈悉行燃着，徐將總管塞校至相當灼熱度。脂肪族鹵化合物（及多項含硫物質）之灼熱度約為 250° ，芳香族化合物（及磺酸類）約在 300° 。如需更高之溫度則普通玻璃管已不復適用，而須改用硬玻璃管（燃燒管）。大多

數物質經 3—4 小時之灼理即已完全氧化，至芳香族物質則宜更繼續灼理數小時。灼畢將煤氣通導管旋閉，靜待冷卻。如需要更長之灼熱時間，則宜按以下將述之方法將毛細管切開，待氣體洩出，再經灼軟熔合，重行繼續灼理。

管之啓開法：待管完全冷卻後連同鐵套筒取出，先將毛細管內液體用光亮焰灼離，然後將毛細管伸入鼓焰燈焰尖中（保護眼鏡！）。毛細管灼軟則熔封管內具有壓力之氣體自行突破灼軟之玻璃部分逸出。察視毛細管確已突破不復阻塞乃可將管抽出套筒，併將管上端切去。切去之方法係用一切玻璃刀或三角形鋸刀在欲切割處週圍劃刻一深線紋，於是取一灼至白熱度之薄玻箸接觸於線紋，即能自行裂斷。在裂斷沿邊上及管外面之玻璃屑悉行拭去。

管內物之洗出法：管內物質用小量蒸餾水沖淡，經數次沖洗將其悉量洗入燒杯中。如有鹵化銀之沾附於管壁，則宜用一長玻箸撥離之。因貯蓄物質之小瓶於墮入燒杯時易生擊碎杯底之弊，故須先用一玻箸壓制勿使墮落，然後用手指或骨製鉗夾出洗淨。

繼續處理：用玻箸將鹵化銀捺碎，俾得將其所包含之硝酸銀容易洗出。如所得係碘化銀（或溴化銀）宜在水蒸釜上蒸理 2 小時，緣碘化銀與硝酸銀能成一種穩定化合物受水之處理僅能緩緩分解故。此外當碘素檢定時每有碘酸銀之產生，必須先用亞硫酸溶液使其還原。至其餘處理手續同前節所述。

熔封管可以繼續應用，至過短不合用時為止。

(四) 卡留斯氏之硫素檢定法

卡留斯氏之硫素檢定法大致同鹵素檢定法，惟當然不用硝酸銀耳。如液體於受灼及既將毛細管切開後，尚不澄清，則須再行灼理一次。對於極難氧化性之物質更宜取滴溴素加入硝酸。

沉澱：管內灼過之物體用水沖淡洗入一磁蒸發皿，在水蒸釜上蒸乾使硝酸完全蒸去，俾於應用氯化鋇執行沉澱處理時不致發生硝酸鋇沉澱與硫酸鋇共同沉澱。蒸剩物溶解於水及鹽酸，濾過將間或存在之玻璃碎屑濾去，注於燒杯中灼至沸煮於是以氯化鋇溶液自一毛細管漏斗 (Capillartrichter)⁽¹⁾ 徐徐注入是項沸熱液，併同時施以不息的攪調。待沉澱沉集(在水蒸釜上!)後，再以氯化鋇溶液滴入，如不復發生混濁現像乃將沉澱濾集，用熱水經久長之洗滌，至洗過水中不復含有 Ba 為止。

乾燥及化灰處理：沉澱連同濾紙褶合，捺入一曾經灼過已秤準重量之磁或更佳宜用鉑製坩堝之底部。將坩堝斜置(愈平愈佳)於磁製三角架上小心灼理，使化灰燼。片時以後，乃可將坩堝底部用全焰灼熱，至坩堝內物呈純白色為度稍冷貯入乾燥器中，待其完全冷卻後秤稱之。

如於沉澱處理時未能完全注意上述各項規則，每易得過高之硫含量，此蓋由於雜和氯化鋇所致。其除離法宜用弱鹽酸性水在水蒸釜上浸理多次，再按上述方法處理之。如雖用此種方法仍未能達到目的，則宜用碳酸鈉及碳酸鉀使硫酸鋇執行高溫分解處理，然後再按普通方法將熔融物檢定其硫酸量。

(1) 取試管一枝在其中央引成毛細管，應用其上半段。

硫素檢定法之差限度計為 $\pm 0.3\%$ 。

(五) 鹵素及硫素之同時檢定法。

熔封管之裝貯同鹵素檢定法。灼畢將管內物體洗入燒杯，濾集鹵化銀沉澱等手續亦同前。濾過液除過量硝酸銀外即含受氧化所成之硫酸，以硝酸鉍水溶液加入。是項硝酸鉍水溶液必須先用硝酸銀測試，以不發生沉澱者為合用。沉澱產生於受灼熱時，且須用極稀淡之溶液，其容積最少須具 300 立釐米。如缺乏不含鹵素硝酸銀之供給，則又可先以硝酸銀溶液加入硝酸鉍溶液至不復有沉澱之產生為止。將沉澱濾去，乃可用此不含鹵素之濾過液為硫酸沉澱劑矣。

(六) 其他元素之檢定法。

大多數其他元素多在按卡留斯氏法將有機物質氧化後，在硝酸溶液中用尋常無機分析法檢定之。

鹼金及土鹼金物使成硫酸鹽檢定之。按法將物質稱貯於石英或鉑坩堝⁽¹⁾中，加以數滴濃⁽²⁾硫酸，執行小心的化煙蒸發處理，求防止化煙蒸發時生激濺之弊，宜將坩堝斜置加蓋，以火在其上部灼理之。待過量硫酸悉已化煙蒸去乃可用強火焰灼理（如係鹼金族則最高祇宜灼至暗紅熱度），至坩堝內物質呈純白色為度，往往因求達到重量恆定起見，每須將上述化煙蒸發處理重覆執行一次者。

(七) 蔡賽兒氏 (Zeisel) 甲氧基股 (Methoxylgruppe)

定量檢定法

(1) 最佳宜用“指狀坩堝” Fingertiegel.

(2) 如遇分解性或爆發性物質，則宜改用當量之稀硫酸(1:1 或 1:2).

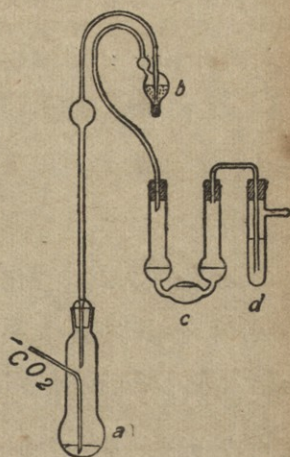
本法之原理，係藉甲基 (Methyl) 之 CH_3O — 股能受沸熱氫碘酸取代化為一碘甲烷 (Methyljodid) 性，及其在受器中與硝酸銀相遇能生碘化銀重鹽沉澱作用而檢定之。所用硝酸銀溶液係取水及酒精配溶所成，應用之器械(第 40 圖)可由任何吹玻璃匠製造之。

試藥：氫碘酸 具比重 1.7，沸點 127° ，必須絕對不含硫及磷化合物，故不能取碘及硫化氫為製造原料。

赤磷 此物貯於洗器 *b* 中，用水調成一懸濁液用以結合過量之碘；揮發逸離之碘化氫通經此項水即被集留。磷必須用水、酒精及醚根本洗淨，終再用鉅量水沖洗。

酒精性硝酸銀溶液 此液係取 4 克硝酸銀溶於 10 立釐米水，加以 90 立釐米純淨，曾在苛性鉀上蒸餾集獲之酒精，在暗處配製之。

檢定之手續 在反裝之洗器 *b* 中貯以約 5 毫克赤磷及少量水，器底管口用軟木塞栓閉。受器 *c* 中貯以 30 立釐米硝酸銀溶液，受器 *d* 中貯以 10 立釐米硝酸銀溶液，在小灼煮瓶 *a* 中貯 7 立釐米碘化氫及 0.15—0.2 克物質。受器 *c* 用一架台夾夾牢。既將全部器械嚴密銜接，乃將灼煮瓶 *a* 內所貯物用微焰燈 (Mikrobrenner) 灼至沸煮，同時以曾用稀醋酸鉛溶液及濃硫酸洗過之二氧化碳氣通過上項器械，且須校至每 2 秒鐘有 3 個氣泡之透過速率為標準。



第 40 圖

氫碘酸約經 10—15 分鐘之沸煮，硝酸銀溶液漸生混濁現像，且於短時間內生白色重化合物變呈不透明狀。至結晶形沉澱悉已沉集，上部液體完全澄清後，手續已達完畢度。是項檢定法所需之時間約計：1—2 小時。

承受管 *d* 中之液體照例始終呈澄清狀，雖加五倍水量沖淡及經 10 分鐘之靜置亦不發生變化。*c* 器中溶液連同沉澱悉量的洗注於燒杯中，加水沖淡使達 500 立釐米容積，在水蒸釜上蒸發至約剩餘 $\frac{3}{4}$ 容積，使重化合物自行分解。於是再加小量純稀硝酸，繼續蒸至碘化銀悉已沉集為止，乃可按尋常方法定其重量。再如乙氧基股 (Äthoxylgruppe) 亦能用本法檢定，每一個 $-\text{OC}_2\text{H}_5$ 計得與一個 $-\text{OCH}_3$ 相等之碘化銀量相結合。

計算：欲自所得碘化銀重量以換算 OCH_3 或 CO_2H_5 ，計為

100 分碘化銀 (AgI) 等於 13.20 分 CH_3O 或 19.21 分 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ 。

差限度：總烴氧基 (Alkoxy) 含量之 $\pm 0.5\%$ 。

含有硫素之物質不能直接應用本項方法，再則對於具揮發性之物質亦須將手續稍加變動。

(八) 弗洛因登貝格氏 (Freudenberg) 之乙醯基股

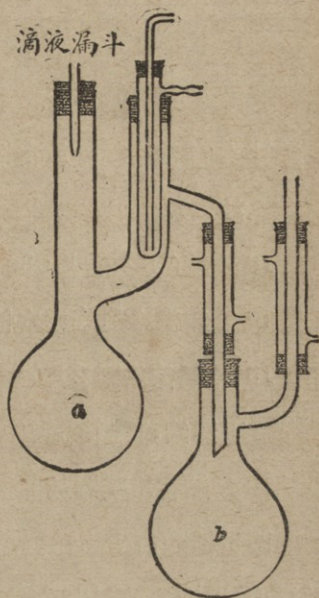
(Acetylgruppe) 定量檢定法。⁽¹⁾

本法原理，係使乙醯基化合物在酒精性溶液中，用對甲苯磺酸生換酯作用 (Umesterung)，繼施以鹼化處理，然後將餾過之乙酸乙酯滴定。

(1) A 433, 230 (1923).

執行乙醯基檢定所用之器械 (第 41 圖) 得取尋常實習器具組成之。燒瓶 *a* 須具 100 立釐米, 燒瓶 *b* 則具 150 立釐米容積; 向上及向下通導之支管至少須具 5 毫米腔闊度。*a* 與 *b* 間之連接管其側部須較長於圖上所繪者。

試藥: $n/5$ 硫酸, $n/5$ 氫氧化鈉溶液; 關於校定可取若干 $n/5$ 氫氧化鈉溶液與約一容分水及二容分酒精稀釋, 然後用 $n/5$ 硫酸及酚酞試藥滴定之 (至於氫氧化鈉溶液滴定值之檢校, 則又可按照檢測試藥純度所用之空試驗 Blind-versuch 法測定之); 對甲苯磺酸。⁽¹⁾



第 41 圖

檢定之手續: 在燒瓶 *b* 中貯以 10 立釐米純酒精, 將其與燒瓶 *a* 相接合, *a* 瓶中貯以 0.3—0.4 克物質, 30 立釐米純酒精, 5 克對甲苯磺酸及數塊沸騰石, 用橡皮塞將瓶頸栓閉, 在橡皮塞孔中插一滴液漏斗, 併將蒸餾頸中之小冷凝器開動。於是將燒瓶 *a* 浸入熱水, 而 *b* 瓶則用冰冷卻之; 至是將冷凝器中之水放空使 *a* 瓶中物質蒸餾入於 *b* 瓶, 蒸餾完畢乃自滴液漏斗以酒精注入 *a* 瓶重行蒸餾; 是項添加酒精及繼續蒸餾之工作須再重覆執行一次。當施行上述處理宜遵守次列之操作時間:

10 分鐘 (對於 N-乙醯基 = 45 分鐘) 在迴流冷凝器下煮理; 灼熱液

(1) 製法觀後第 190 頁。

溫度：100°C.

以下各項工作所用之灼熱液溫度，對於O-乙醯基宜用 95° C, N-乙醯基用 100° C。

15 分鐘當冷凝器放空情形下蒸餾；蒸餾完畢以 20 立釐米純酒精注入及

10 分鐘(N-乙醯基：30 分鐘)在迴流冷凝器下煮沸；

10 分鐘當冷凝器放空情形下蒸餾；

10 分鐘徐徐以 20 立釐米純酒精滴入，併同時當冷凝器放空情形下蒸餾，再繼續經

10 分鐘在冷凝器放開情形下蒸餾。

關於糖類衍生物執行乙醯基檢定，尤須嚴厲保持上列之處理時間及溫度；再則即如不屬於糖系之 O-乙醯化物質亦不能不按上列之時間及溫度操作。

蒸餾完畢後自下部燒瓶之支管以 30 立釐米 n/5 氫氧化鈉溶液注入，於是更將瓶下冷卻液換一灼熱液使其經 10 分鐘之沸煮；當灼熱時又須將上部燒瓶保持於 80° C。

灼畢將水蒸釜取去，待下部燒瓶冷卻後又以 30 立釐米水加入瓶內，將其與 a 瓶間之連接管卸開，乃用 n/5 硫酸及酚酞試藥就瓶內滴定之。

計算：如用具 N 規定度之氫氧化鈉溶液則；

1 立釐米氫氧化鈉溶液 = $N \times 43.024$ 毫克乙醯基；

故如用去 v 立釐米氫氧化鈉溶液則：

乙醯基量 = $v \times N \times 43.024$ 毫克。

差限度：所得值之差限度計自 -0.1% 至 +0.4%。

檢定所需之時間：O-乙醯基計需 2 小時，N-乙醯基計需 3 小時。

本法亦能施用於含有鹵素之物質，惟須同時應用甲苯磺酸銀 (toluolsulfosaurem Silber) 使其分解；至於所生鹵化銀又可取以秤稱，以檢定鹵素。

(九) 朱蓋夫-采雷維梯諾夫二氏 (Tschugaeff-Zerewitinoff)⁽¹⁾ 之活性氫素檢定法。

取曾在鈉上蒸餾之大茴香醚，⁽²⁾ 戊醚⁽³⁾ 20 立釐米，一碘甲烷 7 克及鎂 2 克共同貯一斜置之分餾瓶中，其支管與一小冷凝器相連接（此處用作迴流冷凝器），另加以數小粒碘使成一格李那特氏溶液 (Grignard-lösung)。如反應不能自行產生，則可經短時之溫熱於 50° 以促進之，終在水蒸釜上灼理 1 小時使反應達完畢度。至是將分餾瓶扶正，再在水蒸釜上灼理 ¼ 小時，使一碘甲烷完全蒸去。所得格李那特氏溶液與未消耗之鎂傾離；貯藏於一能密閉之瓶中。每次檢定計需用是項溶液約 5 立釐米。

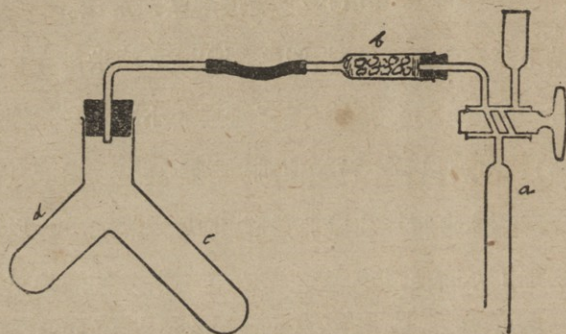
檢定活性 H 所用之器械其組織如第 42 圖。圖上未繪水平球之龍格氏 (Lunge) 氮素計 a 中，灌貯飽和之食鹽溶液。反應器中逸出之水蒸汽，賴短氮化鈣管 b 之吸收，以阻止其逸入氮素計。檢定時應用一小

(1) Ber. 40, 2027 (1907).

(2) 又名甲苯醚，甲氧基苯，製法觀後第 237 頁。

(3) 又名乙酸戊酯，製法觀後第 118 頁。

秤管，按各該物質⁽¹⁾之分子量及氫氧基含量約精準秤取 0.1—0.2 克，送入反應器之長股 *c* 中，注以大茴香醚或戊醚，施以小心振盪溶解成液。繼用一漏斗取 5 立釐米格李那特氏溶液注入短股 *d* 中，再以乾燥氮素通導將器內空氣排除（此手續必不可缺！），用一潔淨併能密栓之橡皮塞及橡皮管與氮素計上之氯化鈣管相接合，此時須將氮素計之管塞拔出。至是將反應器浸入一貯有具室內溫度水之大燒杯中，約待 5 分鐘至其溫度已一致，乃將管塞插上，併將水平球提高使氮素計內灌滿食鹽



第 42 圖

溶液。復將管塞經 90 度之旋轉，將水平球放下，再將管塞旋轉 90° 使量管與反應器相溝通。於是以反應器自燒杯中取出，更將長股向上斜舉使溶液流入短股與格李那特氏溶液相接觸，更將兩股各自舉動數次，使液體在兩股內往返流動，繼再經振盪至甲烷之產生完畢，量管內液體之凹面底邊不復下降為止。反應器至是又復浸入貯水之燒杯中，靜浸 10 分鐘至其仍復達到試驗開始時之溫度（用溫度計檢測之），乃可按尋常手

(1) 實習時製造之化合物計有三苯基甲醇，β. 萘酚，苯二酚，苯甲酸諸物可供應用。

續將所生甲烷量讀數記錄。同時又自懸挂於氮素計上之溫度計將氣體之溫度，以及氣壓度檢定。更將氣體容積換算為 0° 及 760 毫米壓力下之容積。

計算：按 $RHn + nCH_3 \cdot MgI \rightarrow R \cdot (Mg \cdot I)_n + nCH_4$ 方程式，可知由每一克分子物質計放出 $n \times 22.4$ 升甲烷，而 n 即為活性 H 原子數。 a 克物質 $= \frac{a}{M}$ 克分子計能放出 $\frac{n \cdot 22.400 \cdot a}{M}$ 立釐米 CH_4 。每一活性 H 原子 ($n=1$) 計算所得之容積 ($V_{算得}$) 必須等於錄下及換算之容積 ($V_{測得}$)，或如有多個活性 H 原子之存在，則 $V_{測得}$ 必為 $V_{算得}$ 之簡單倍數。檢定之結果，最佳宜將活性 H 原子數按 $V_{測得}/V_{算得}$ 比例表出之。差限度為 5—10%。

(十) 分子量檢定法。

本書並不詳敘各種分子量檢定法之手續，蓋以其照例係在物理及物理化學實習中學習故也。冰點法 (kryoskopische Verfahren) 殊遠較佳於沸點法 (ebullioskopische Verfahren)。最通用之溶劑為苯及冰醋酸，而最佳之器械則為貝克門氏 (Beckmann) 器之具有電磁調攪器者。

近年來又由賴斯脫氏 (K. Rast)⁽¹⁾ 研究成一種優美簡單之方法，得在檢定熔點之小燒瓶中檢定有機物質之分子量。

樟腦具有極高之凝固點常數 (Gefrierpunktskonstant)，當其溶受他種物質後能強行壓低其熔點，較苯約強 8 倍之譜。 $E_{苯} = 5.1$ ， $E_{樟腦}$

(1) B. 55, 1051, 3727 (1922). Abderhalden, Arbeitsmethoden. Abt. III,

=40。此即謂如有一克分子規定溶液之溶存於樟腦中，則其熔點能較原來溶劑，即樟腦減低 40 度。按此可知對於樟腦熔融處理雖當比較微小之濃度，即已生極大之降低作用，故可取尋常具能讀數至 $\frac{1}{4}$ 度敏銳性之溫度計，已完全足供測驗之用矣。⁽¹⁾

在一小心拭淨之小試管中——插於軟木座中——用尋常分析天秤秤貯 6—10 毫克物質及約計 10—15 倍量之樟腦，將管插浸於一先已熱至 180° 之硫酸灼熱液中，使其迅即熔成透明澄清之熔液。經振盪使熔液凝固，最佳宜於其尙具溫熱度，用一前端錘成扁形之黃銅絲作為刮刀，將管內物體透攪調和。至是再將此項混合物當稍較低之灼熱液溫度重行熔融，又將其於凝固時攪調和透。

熔點小管可取一潔淨試管按前第 45 頁所述方法製造之；其內腔穿徑須約具 2 毫米闊度。將其切成約具 3 釐米長度，一端用卸去燈管之本生燈微焰灼熔封合，且須另用一小支小管將灼輾之玻璃向側部扯去。由是乃得壁部極薄之小玻管，此蓋與熱互換 (Wärmeaustausch) 之速率實具重大關係也。將混合物質用一小管堅壓於熔點管內約達 1.5 毫米高度，更將其上約 1 釐米處之管部份，在微焰上灼引成毛細管，及用硫酸將其黏着於溫度計；小管必須完全浸於硫酸中。

於是在熔點瓶 (第 34 圖) 中灼熔成澄清之熔液，待冷乃得測定其大約的凝固點。求得準確之凝固點，可取一微焰燈其焰尖約離瓶底 4 釐米，再行小心灼熱，至小管內除於管底有數粒極小結晶體之附着，其餘

(1) 以下所述由 W. Münster 氏完成之方法，適與賴斯脫氏法相反，所檢定者為凝固點而非熔點。

悉已化成澄明熔液爲止。當此點所測得之溫度普通計較先前察得之凝固點高 2° 。將微焰更行減小，使冷卻之進行，校至每一分鐘約降低 1° 爲標準。至是可用放大鏡明白察見其餘結晶體之開始生長。就此一瞬間將溫度讀數記下。欲得比較檢查，可將上述手續重複執行一二遍，當小心之工作必能始終測得相同的凝固點。因防止熱之變化，最佳用一約具 8 釐米穿徑之玻璃罩或紙罩，套於微焰外，併又直接達到熔點瓶底部。

關於執行檢定所用之樟腦亦須先按上述方法測定其凝固點，且須用極精純之樟腦。如缺乏精品樟腦之供給，則可取數塊供用之樟腦將其熔融和合，使成可靠之勻一物品。

所測定凝固溫度與樟腦凝固溫度之差爲 Δ ，分子量 M 乃爲

$$M = \frac{40 \cdot a \cdot 1000}{b \cdot \Delta}$$

(a = 物質量, b = 樟腦量)。

與真確分子量相比較之差限度計爲 $\pm 5\%$ 。

當熔點溫度能自分解或與樟腦能生反應之物質，當然不能用本法檢定。如遇此種情形則可改用當 49° 熔融之碳氫化物樟腦精 (Camphen)⁽¹⁾ 爲熔劑。

(1) Pirsch, B. **65**, 862, 865 (1932).

丙 有機製造篇

傷害之預防

凡不謹慎及不考慮而謬然執行有機製造之工作者，至易生意外之傷害。然即諸有思慮者亦未必能預保其決不發生任何危險。在化學實驗室中總不免有重大傷害之發生，因此凡諸實驗室同人對其同伴必須完全及嚴重明白其義務及責任之所在。

最主要之防護是爲目部。執行一切真空及加壓等工作，例如真空蒸餾，新乾燥器之第一次執行真空處理，應用封管，壓蒸瓶，壓蒸機等物務必戴一堅牢具厚玻璃之保護眼鏡。再則在執行鹼金物熔融處理。及一切能發生噴激腐蝕性或火險物質之工作亦必須加以目部防護。尤其爲取金屬鈉及鉀處理之際。

應用金屬鈉之工作已在實驗室中釀成多次重大之傷害 因此凡遇需用金屬鈉操作時，務必加以極大之注意，絕對不宜將廢屑擲入洩水器或廢料桶，又不宜任其留存空氣中，必須立即仍將其貯入藏蓄瓶或用15—20 倍量酒精消滅之。

凡應用金屬鈉或鉀之反應，又如使已乾燥醚與鈉絲蒸餾分離，不宜在沸熱水蒸釜或蒸汽浴上執行，而必須在沙蒸釜或油蒸釜上灼熱之。再則對於所用之器械，更須施以加倍慎密之檢驗，察視其是否確屬完整，否則萬一如冷凝器套管之不嚴密或於燒瓶上具有裂縫等，即能於處理

金屬鈉或鉀之際，發生重大之災害。保護眼鏡必須始終戴備。

處理爆發性物質必須戴備保護眼鏡，試驗各種不認識之物質必須先取小量在金屬刮刀上，置於火焰中察視其性質。製造物品於執行上項試驗時必須先移置他處以防引及。

求使目部得預防一切無從預料及預防之爆發起見，凡諸在實習室中工作之人員皆宜常戴一普通眼鏡，至遇前述情形則仍須改戴保護眼鏡。

當取醚及其他揮發，易燃着性液體工作時，必須注意，絕對不宜於近處有火焰之存在。如或不幸燃着則第一步須先將一切能燃燒性物質立即移開。於是用澆有四氯化碳之濕布壓熄之，然不能用水濕之布。最佳之滅火劑係用一輕便小 CO_2 鋼瓶，在各實驗室中皆宜置備；更有一種在軍隊中通用之“自救機”(Selbstretter) 殊極適合於本項應用。較巨之燃燒漫延，宜洒沙以熄火焰；大碳酸瓶每亦能得優良之滅火功效。

受酸類或苛性鹼金物之傷害宜先用水根本洗淨，繼用重碳酸鹽溶液或稀醋酸洗滌。輕微之灼傷宜先用酒精沖洗受灼處，然後敷以亞麻油或所謂灼傷油膏(Brandsalbe)者。

藥棉花，綑帶，橡皮膏皆為必備品。遇重大之傷害必須立即召喚居住最近之醫生。

如於皮膚上沾着具腐蝕性或其他刺激性之有機物質，用水洗滌大多無效。宜用相當溶劑除離之，例如酒精或苯，迅即取鉅量是項物質沖洗。然又須注意有機溶劑又具能促使有害物質侵入皮膚之作用，故須防免其化成較濃之溶液。

當應用次列各種常用物質時必須加以特殊之注意：青酸，光氣 (Phosgen)，硫酸二甲酯 (Dimethylsulfate)，簡單鹵素類，氯，溴，氧化氮，過氧化氮，一氧化碳，鈉及鉀。如有鉅量之應用宜在特別室中處理之；否則亦必須在優良之通風櫥中工作。

未稀釋之脂肪族鹵素化合物如一溴乙烷，三氯甲烷，三溴甲烷 (Bromoform) 及其他類似之物質，不能與金屬鈉或鉀相接觸，例如於乾燥後，經擊撞能生劇烈之爆炸 (司道定格氏 Staudinger)。

第一步設備

一 器具

燒杯，容 100,500,1000 立釐米者各一只。

滴管⁽¹⁾

氯化鈣管，直式三只。

蒸餾瓶，普通及克賴生氏式容 25,50,100 立釐米者各一只。

三角瓶，容 50,100,250,500 立釐米者各二只。

標籤

鎂刀，圓形及三角形者各一具。

承濾液杯，容 500 及 1000 立釐米者各一只。

磁製濾板，具 1, 3, 5 立釐米穿徑者各一片。

濾紙數大張。

(1) 實習生必須能隨時執行最通用之容量分析檢定法，在有機實習室中普通對於滴定之準備殊不若何急要。

玻璃管，直形及灣形。

玻璃管，一端引尖用作移液管(滴液管，觀前第 14 頁)。

玻璃針，用於吸濾處理者，二枝。

玻璃箸，具各種厚度，兩端熔圓然又不宜熔厚者，二十枝。

橡皮管及橡皮塞。

手巾。

手秤(荷重量 50—100 克。敷以礦脂以防生銹!)法碼 0.02—50 克一套。

軟木鑽孔器

軟木塞，各種大小。

結晶皿，玻製具 3, 5, 7, 釐米穿徑者各一只。

銅絲，用以檢驗鹵素者。

紙板，用於秤稱工作者(硬紙牌)。

冷凝器，李比希氏式約長 60 釐米及 10—12 釐米者各一具。狄姆羅脫氏式或蛇管冷凝器。

量筒 10, 100 立釐米。

金屬刮刀。

吸引漏斗，圓筒式，約具 8 釐米穿徑。

接物玻片三塊。

移液管具 5, 10, 20 立釐米者。

製品管，各種大小，

磁蒸發皿具 15, 20, 25 釐米穿徑者。

磁製刮刀三具。

乳鉢

圓燒瓶，容 50,100,250,500 立釐米者各二只。

試管至少須備 50 枝具尋常大小，20 枝較小者。半數必須常具清潔及乾燥度。

試管夾。

試紙，青及紅色石蕊試紙，黃薑及剛哥紅試紙，碘化鉀澱粉試紙。

吸引瓶 100,500,1000 立釐米。

小塊沸騰石，約具 3 毫米穿徑之碎陶片。

吸引管長短各三枝。

分液漏斗 500,1000 立釐米。

剪刀

熔點小管，薄(自製)。

繩

漏斗最小號二只，中號以至於具 12 釐米穿徑者各一只。

滴液管，至少六只；其中一枝須具 立釐米/10 校定度及具 2 立釐米容量。

滴液漏斗具 25 立釐米容量及短柄管者，具 100 立釐米容量及長柄管者各一只。

溫度計，校準用於熔點檢定者一枝，普通應用者長短各一枝。

錶面玻璃，多備小號者。

真空乾燥器，大號二只，(16 至 18 釐米穿徑)。

洗瓶二只。

鉗。

二 溶劑

丙酮，100 立釐米。

醚，在鈉上蒸餾，具精純度者，⁽¹⁾ ½ 呎。

醚，尋常品，1 呎。

酒精，96%，1 呎。

酒精，純，½ 呎。

苯，½ 呎(貯於鈉絲上)。

三氯甲烷，100 立釐米。

冰醋酸，½ 呎。

乙酸乙酯，¼ 呎。

甲醇，¼ 呎。

石油醚，低沸性者 ¼ 呎(貯於鈉絲上)。

石油醚，高沸性者 ¼ 呎(貯於鈉絲上)。

二甲苯(貯於鈉絲上)。

三 試藥 乾燥劑

(1) 求製精純之醚，可取購得之醚 1—2 呎與約按其重量 10% 之氯化鈣相和靜置 1—2 星期，用褶綢濾紙將其迅速濾入一乾燥瓶中，再以鈉絲擠入。當尚有氫氣之逸出時，取一插有氯化鈣管之軟木塞栓於瓶口——藉以限制蒸發——氯化鈣管又具一毛細管。精純之醚可直接應用於大多數工作中。

當有大量不純醚蒸發，而與空氣久時接觸者，則以其漸生過氧化物之含雜，最後每能致劇烈之爆發。是種醚具刺激嗅，與曾加酸之 KI 溶液相遇能生碘素游離現象，欲除去過氧化物可用弱加酸之磷酸亞鐵溶液施以振蕩處理。

苛性鉀，工業及精純品。

氯化鈣。

褪色炭。

甘油（玻瓶連同軟木塞及玻箸）。

金屬鈉。

氫氧化鈉溶液，約具 14 n (= 40%)。

硫酸鈉，無水。

規定溶液： $\frac{n}{10}$ HCl, $\frac{n}{10}$ NaOH, $\frac{n}{10}$ 碘溶液, $\frac{n}{10}$ 硫代硫酸鈉溶液。

硝酸，濃(1.4) 及發煙性(1.5)。

鹽酸，濃。

硫酸，純濃。

硝酸銀溶液 5% 濃度。

四 記事簿

日記簿。(1)

參考記錄簿。

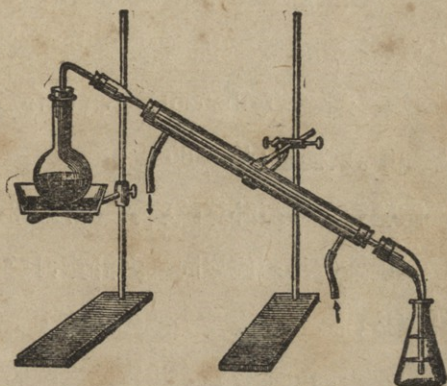
壹 氫氧基及氫素受鹵素之取代法

醇類，成油氣族

一 由乙醇製造一溴乙烷

(1) 實習生必須自始即習慣於記日記，將一切試驗手續方法及觀察詳行記錄。凡執行科學研究及工作，決不能荒棄其思想。

在一能容 1 呷之圓燒瓶中貯以 200 克濃硫酸，徑不息的振蕩，無需乎冷卻，速即注和 110 立釐米 (90 克) 乙醇 (95 %)，將此溫熱混合物徐徐冷至室內溫度，始終在冷卻度以 75 克冰水小心加入，終更取 100 克精粉狀溴化鉀加和。於是將此種反應混合物置於小沙蒸釜上，用極大之焰灼理，使生不過於遲緩之蒸餾作用 (第 43 圖)。因一溴乙烷 (Äthylbromid) 具較低之沸點，故宜應用極長之冷凝器連同受接管或用一蛇管冷凝器 (第 24 圖)，併通以活潑之冷水流。



第 48 圖

受器在蒸餾之前先貯以水併加冰數小塊，所貯水量以能浸沒受接管端為度。至不復有油形滴之餾過沉降水底時，反應即已告終。如於蒸餾時餾集物發生反吸入冷凝器之現象，則宜將受器移低。使受接管僅有極小部分浸於液中，或則又可將受接管稍向側部斜旋亦能防止是項弊病之發生。反應完畢將受器內物體注入一適合之分液漏斗，將沉集下部之一溴乙烷層分洩於一三角瓶 (250 立釐米) 中，再用濃硫酸處理，使反應時和同產生之乙醚 (Äthyläther) 溶解與一溴乙烷相分離。因執行是項處理能生熱游離致物質發生蒸發作用，故宜浸坐於冷混劑中，以濃硫酸自一滴液管經振蕩徐徐滴和，至其已分集於下部自成一液層時為止。至是再用一小分液漏斗分離之，再經蒸餾將一溴乙烷餾集於用冷混劑冷卻

之受器中。分餾瓶浸坐於一貯水之磁製蒸釜或磁蒸發皿中，用小火灼熱。在 $35-40^{\circ}$ 間一溴乙烷即行餾過，至其主要部分則以 $38-39^{\circ}$ 為餾過之溫度。

因一溴乙烷具低沸點，故於製造時須加注意，所製成之物品絕對不宜久置於不閉之貯器中。再則尤其在夏令如製品尙未取供繼續工作以前（參觀乙苯 Athylbenzol），不宜貯存於薄燒瓶，而必須藏蓄於厚玻璃製品瓶中。製獲量：70—80 克。

試驗完畢乃須計算該項製獲物量究為理論應得量之百分之幾，以後一切製造時均須施以同樣之計算，且又須對於次述各點加以注意。按照化學方程式每一克分子溴化鉀 (119) 計需應用一克分子乙醇 (46)。然於事實上則由於質量作用定律之關係（觀後第 142 及以後數頁），大多數有機反應均不能得悉量的進行率，故必須有一個成分具超量之應用，此則與經濟有關而須加考慮者也。例如 1 仟克溴化鉀約值 4 馬克（德幣名現時約合華銀一元左右），1 仟克乙醇約值 1.50 馬克。⁽¹⁾ 按此則一分子 KBr (119×4) 與一分子乙醇 (46×1.50) 之價值比例約計為 7 : 1。由經濟立場言之可知以應用多量價廉之乙醇為宜，俾能使價格昂貴之溴化合物得悉量的轉化為一溴乙烷。此種考慮即已實用於上列之應用量比例。每 100 克 KBr 按理論計算之僅需 39 克乙醇者，在事實上乃用至 86 克（等於 90 克具 95% 濃度之乙醇），即謂已超過理論計算一倍有餘矣。因此於計算按理論所能達到之製獲量時，須以所用溴化鉀量為準則。假如欲使一種價值較貴於 KBr 之醇類轉製為溴化物，則當然

(1) 工業用之酒精價格遠較低廉。

須應用超量之溴化鉀工作。

本種製品將來用爲製造乙基丙二酸酯之原料(第 248 頁)。

一溴甲烷(Methylbromid): 此種最簡單鹵溴化物可按根本與上述方法相同之原則製造之 (Bygdén, J. pr. **83**, 421 [1911])。因一溴甲烷之沸點已低至 4.5° , 故頗難於久藏, 然當執行格李那特氏反應時, 可以直接用以代替昂貴之碘化合物, 殊極適宜。其應用與一溴乙烷同。

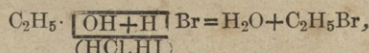
二 由乙醇製造一碘乙烷⁽¹⁾

在一約具 200 立釐米容積之小燒瓶中貯以 5 克赤磷及 50 立釐米純乙醇, 經振盪約於一刻鐘內徐徐以 50 克精粉狀碘加入, 加和之際宜時時將燒瓶浸入冷水冷卻。於是取一效率優良之水流冷凝器栓於瓶口, 常經搖盪將瓶內反應物擱置 2 小時, 繼連同迴流冷凝器在水蒸釜上灼理 2 小時, 終改用斜置冷凝器, 將瓶浸入沸水中使一碘乙烷 (Äthyljodid) 餾過。如最後一部分難於餾過, 則宜將水蒸釜移去, 將瓶外部拭乾, 改用有光焰經短時之搖灼。餾集物中含有游離之碘素故呈褐色, 先在分液漏斗中用水處理多次以除離附雜之乙醇, 次用數滴重亞硫酸鹽溶液滴和, 將碘素除去, 終復以等量氫氧化鈉溶液加入, 洗淨; 由是所得無色油自分液漏斗洩出, 用小量粒狀氯化鈣乾燥之, 然後再用小火直接灼理精煉。如氯化鈣浮於一碘乙烷面上, 則可用一於錐尖部塞有石棉或玻璃棉少許之漏斗濾入一分餾瓶中。一碘乙烷之沸點爲 72° 。製獲量約計 50 克。究爲理論製獲量之若干百分數? 用以製造乙基丙二酸酯及格李那特氏反應。

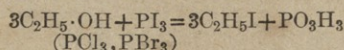
(1) F. Beilstein, A. 126, 250 (1863).

一碘甲烷 (Methyljodid) 可按完全相同的方法製造之。沸點 44° ，應用同一碘乙烷。

關於一、及二、之解釋：此兩種反應均係一種通用反應，即為一種醇性氫氧股受鹵素原子取代之專例，是項反應得用兩種方法執行之，例有如一溴乙烷之製法一，以氫鹵酸與醇類相處理所得；例如：



或則又如一碘乙烷之製法二，以醇類與磷之鹵素化合物使生複分解所得；例如：



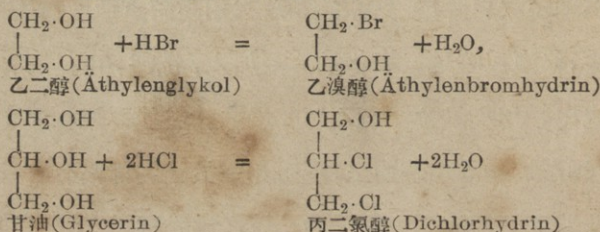
第一種反應最易產生於應用碘化氫，在多種事實中祇須用該氣態酸執行飽和處理即能達到目的。溴化氫之反應性較難，故每多須將曾與此種酸飽和之醇類在熔閉之管中灼理方能發生作用。上述應用濃硫酸由溴化鉀產生游離 HBr 以製一溴乙烷之方法，實為本項反應中之最易成功者。

氯化氫之反應性最難，故例如製造一氯甲烷 (Methylchlorid) 及一氯乙烷 (Äthylchlorid) 時更須應用一吸水性物質，最佳用氯化鋅，或如係高分子性醇類，則可在封閉之貯器中加壓灼理以求達到發生反應之目的。

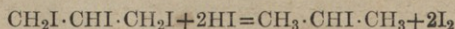
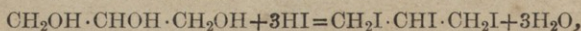
芳香族醇類例如苯甲醇 (Benzylalkohol)，得用濃氫鹵酸按同樣方法使生酯化作用，反應之產生實遠較易於脂肪族醇類。

本項反應對於酚類 (Phenole) 則並不發生效用。

對於二元及多元醇類亦能應用此項反應，惟究有若干氫氧股得受鹵素之取代，則與試驗條件如鹵素之分量及溫度等具密切關係，例如：



碘化氫對於多元醇類不僅能生酯化作用，且又具還原性。例如甘油能經 1, 2, 3 三碘丙烷 (1, 2, 3-Trijodpropan) 轉化為一碘異丙烷 (Isopropyljodid)。

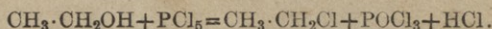


又如四元醇刺桐醇 (Erythrit) 能轉化成 2 碘丁烷 (2-Jodbutan) 及六元醇甘

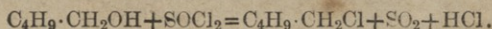
甘露醇 (Mannit) 能轉化為 2 碘己烷 (2-Hexyljodid)。試用符號表演之! 至於羧酸類 (Oxysäure) 當然亦能通用本項反應。

第二種反應, 尤其於應用已製成之鹵化磷時其產生力遠較強於第一種反應。然如執行溴或碘之取代處理則亦並不需要已製成之鹵化磷; 大多皆直接在反應時產生之, 其法即為取溴自一分液漏斗滴入, 或如上述情形以精細之碘粉加入醇及赤磷之混合物中。本項反應與第一種反應同, 亦能應用於多元醇類及已受取代之醇類, 且能使所有 OH 基悉受鹵素又如氯之取代。

在多種處理時每宜用具遠較高蒸發度及強反應性之五氯化磷以代三氯化磷。按此每 1 克分子醇計需一完全之克分子 PCl_5 , 蓋因反應時能產生具強惰性之氧氯化磷故也; 例如:

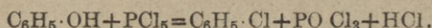


最近亦有應用氯化亞砷 (Thionylehlorid) 以執行同樣反應者; 此物之優點在其複分解物係呈氣狀, 故對於反應混合物之精製工作並不發生擾亂。



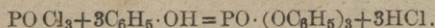
戊醇 (Amylalkohol) 一氯戊烷 (Amylehlorid)

鹵化磷所具之強劇作用, 更可由於苯酚之氫氧基亦能按是項反應受鹵素之取代而認識之:



苯酚 (Br) (Br) (Br) (Br)

惟其製獲量則殊不能令人滿足, 蓋以氧氯化磷能與未取代之苯酚化合為磷酸酯故也, 例如:

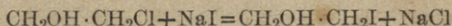


諸一鹵基鹵化物 (Monoalkylhalogenide) $\text{C}_n\text{H}_{(2n+1)} \text{Cl} (\text{Br}, \text{I})$ 均係無色, 大多屬於液體; 一氯甲烷, 一溴甲烷以及一氯乙烷則係例外, 當尋常溫度係呈氣狀, 再則諸高分子部分例如: 一碘十六烷 (Cetyljodid) $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{I}$ 則係半固性油膏狀物體。

往往又有不準確而名之曰鹵烴基 (Halogenalkyle) 者, 例如一碘甲基 (Jodmethyl), 一溴乙基 (Bromäthyl)。除一碘甲烷 (Methyljodid) 又有一碘代甲烷 (Jodmethan) 之名稱可以通用。按諸分類關係本項物質實皆屬於酯 (Ester) 類。鹵素並不具游子性結合, 按氯-溴-碘化物之次序逐步增高其活動性。以其既屬於酯類, 故諸鹵化烴受鹼金物之處理, 即生鹼化作用 (Verseifung) 解化為醇類及氫鹵酸鹽類。初生機氯素能使其轉化成烴 (即碳氫化物), 氫化為胺 (Amine), 醇鏽 (Alkoholate) 化為醚, 氫硫化物 (Sulphydrate) 化為硫醇 (Mercaptane), 氰化鉀化為腈 (Nitrile), 醋酸鈉化為乙酸乙酯。(試將各項反應用方程式表演之!)。鹵化烴實際不溶於水, 與有機溶劑則具可混和性。以碘與銀具極大之親和力, 故藉此得以 AgNO_3 之水酒精性溶液與

碘化烴相處理能使其於頃刻間分解成碘化銀及醇。重要之蔡賽兒氏法對於具醚狀結合性烴基之定量檢定，即基乎此種原理（觀前第七一頁）。

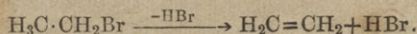
用碘化鹼金物能將氯及溴受碘之替代。凡遇醇類與氫碘酸不易發生直接複分解作用或甚且根本不能達到目的者，本項反應實具極重要之應用關係，例如乙醚醇（Äthylenjodhydrin）之製造：



因是項複分解產生於溫熱度，防其發生加水分解之弊故不能在水溶液中操作，再則於大多數情形時因氯化物之具不溶於水性而本來不能應用水溶液者。按芬克而斯坦氏（Finkelstein）法係取曾用 CaCl_2 乾燥之丙酮及無水碘化鈉為反應劑，無水碘化鈉頗易溶解於丙酮。

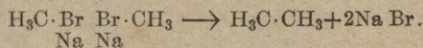
諸碘化合物在貯藏時受光之感應迅即變呈褐色（碘），欲使其仍化無色狀，得取少量水銀或分佈極精之銀加入振盪即能得褪色之効。

以由於鹵化烴能使其解除鹵化氫，故本項物體族又直接與成油氣族（Olefine）相關連。



使鹵化氫解離最佳宜用甲醇性氫氧化鉀溶液，⁽¹⁾於若干情形下亦有應用第三鹽基類（tertiäre Base）如吡啶（Pyridin），喹啉（Chinolin），或二甲苯胺（Dimethyl anilin）等物者。

鹵化烴與氫化鉀生複分解所致之合成反應，已由考而貝氏在甲烷系中自醋酸之合成所測得（觀後第 137 及 247 頁）。本種反應之較簡單者是為胡而次氏（Wurtz）合成法。金屬鈉能自兩個分子中將其鹵素奪去，於是兩個殘餘之甲基乃自行互相化合，按此則在最簡單情形下由於一溴甲烷乃生乙烷：

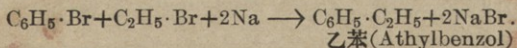


是項反應在製造上之應用，藉以製造三苯基氯甲烷（Triphenylechlormethan），第 341 頁。鹵化氫更有一種極重要之應用，是為用作格李那特氏反應之原料，詳情另述於後第 332 頁。

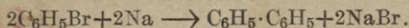
費鐵氏（Fittig）合成法⁽²⁾與胡而次氏合成法之區別，蓋在其使一個芳基鹵化物以及一個鹵化烴共同用鈉執行除鹵素處理所成，例如：

(1) 此種應用鉅多之試藥最佳宜預先製成貯蓄以供需用，按法取 100 立厘米甲醇——乙醇性氫氧化鉀易生樹脂化作用——25 克幹狀氫氧化鉀經溫熱或靜置過夜任其當冷卻度溶解，將不溶解之碳酸鹽濾去，再用滴定法檢定 KOH 之含量。

(2) Tollens u. Fittig, A. 131. 303 (1864); 再參觀本書第 22 板第 111 頁。

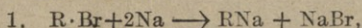


本法之應用至為廣遍，亦能將溴苯之同系物如二溴苯與任何溴化烴相結合。又如在二分子芳基溴化物間亦能使其發生複分解作用，惟反應之進行稍較困難耳。



然於聯苯(Biphenyl)之正式製造，則係取苯經加熱除氫處理（將苯蒸汽通過熾熱之鐵管）所得。

事實上之費鐵氏反應並不若上列符號方程式之簡單。由於新研究(Acree,⁽¹⁾ Schlubach⁽²⁾)測知在第一步階段中有烴之鈉化合物長成。此物繼自解除 NaBr 然後與第二個有機溴化物分子生複分解作用：



以 RBr 及 R'Br 皆先與鈉發生反應，而此兩種鈉化合物又均能與 RBr 及 R'Br 發生複分解作用，故於費鐵氏合成法根本能生三種反應而得 R-R', R-R, R'-R' 三種不同的製成物。

一溴苯與鈉之反應力較速於一溴乙烷，而苯鈉(Phenylnatrium)與一溴乙烷之反應則又較速於一溴苯：故於本處所舉之範例中能簡易的長成乙苯。

三 由甲苯製造一氯甲苯⁽³⁾

當取氯、溴及氫鹵酸類工作時，一切器械之接合處均宜避免軟木及橡皮之應用。執行本項製品之製造宜用按第 44 圖（第 105 頁）所繪之燒瓶⁽⁴⁾（連同引導管），貯以 100 克純甲苯在熱空氣浴上灼至沸煮度。在未將物質貯入以前，先取一短溫度計插入（平置之）燒瓶中，溫度計之下部套置一約長 3—4 釐米，中部經灼熔化窄之玻管，藉作支脚，玻管下端以其須與燒瓶壁相接觸，故宜熔成圓滑形，以防其生割裂之弊。另自穿

(1) Am. Chem. Journ. 29, 588 (1903).

(2) B. 55. 2889 (1922); 又參觀 Schlenk 氏之研究, B. 50, 262 (1917).

(3) Cannizzaro, A. ch. [3] 45, 468 (1855); Beilstein u. Geitner, A. 139, 332 (1866); Schramm, B. 18, 608 (1885).

(4) 是項燒瓶可向值實驗室助教借用。

過玻塞之導管由貯氯素鋼瓶以氯氣先經一硫酸洗氣瓶，活潑地通入燒瓶，至瓶中沸煮液體之溫度增至 156° 為止。冷凝管之上端口宜與一承貯苛性鹼金物溶液之貯器相接連，藉以除去逸出之氯氣，然而引導管則不宜插入此項溶液中。執行本種工作得藉以習知通導氯氣時間之久暫，乃與其受光之照射度具密切關係；⁽¹⁾ 在明亮日光中僅需一二小時之通導即能達到反應完畢度，而於陰暗之日則往往需經半日之久方能達到目的。因此於處理時務求在光亮之處工作。

至是可將燒瓶內物質直接執行真空蒸餾處理。先將未變化之甲苯餾過，然後將在 7 度範圍中（當 12 毫米約在 $63-70^{\circ}$ 七度間）餾過之主要物質集獲。純一氯甲苯（Benzylchlorid）之沸點計為 $64^{\circ}/12$ 毫米。製獲量計為理論應得之 65—70%。

用真空蒸餾處理提淨之製品，較在尋常大氣壓下蒸餾者質地較純，且又耐久不變，緣當大氣壓下蒸餾總不免有 HCl 之解離故也。

一氯甲苯之應用為以製苯乙腈（Benzylcyanid）（第 137 頁）苯基丙二酸酯（Benzylmalonester）（第 249 頁），格李那特氏反應。

按理論上使鹵素與氫素相取代以結着於碳素之最簡單方法，係用游離之鹵素與飽和碳氫化物相處理所得。且又有類乎氯爆鳴氣反應，受光之照耀能生接觸性促進作用，例如甲烷及氯乃能逐步取代成一氯，二氯，三氯及四氯甲烷（Mono-, Di-, Tri-, Tetra-chlormethan）。再如高級石蠟亦能用本法使生氯化作用，然製造之手續至感不便，且能同時產生種種難於析離之反應物。當反應時氯素照例必先結着於具最少氫素之碳原子上。在脂肪族中以醇類之受氯取代性較易於碳氫化物，且易將其製成純淨之物體，故按前舉製造實例一及二即係取醇類為製造鹵化合物之唯一原料。當氯與甲苯及其同系物甲基苯類（Methylbenzole）（如二甲苯類 xylol 等）發生取代作用之現像最為明瞭。在此計具兩種截然不同之現像。

(1) G. Book u. J. Eggert, Zeitschr. f. El. 29, 521 (1923); B. 59, 1192 (1926); F. Bergel, B. 59, 153 (1926).

一、利用特殊之鹵素傳導劑如鐵屑，碘，則生核部取代作用，由於甲苯乃同時長成隣及對位衍生物。

二、不用上述之傳導劑則雖在沸熱度苯核並不受絲毫之侵感。至於甲基胺(側鍊)之取代速率其在冷卻度異常微小者，然遵照普通規例，當溫度之每增加 10° 能使其反應速率增高2—3倍，故能達到足夠製造工作之應用。是項氫素直接受氯素取代之反應皆具感光性。至有謂應用五氯化磷能促速反應產生之說則殊屬差誤。甲苯與氯之反應實為表演一種反應系受不同的接觸劑發生特殊影響之最美麗範例。

至第二個氯原子之代入側鍊性，其速率遠較小於第一步反應，在製造方面此種情形實具極大關係。因此乃能於尙未覺察一氯甲苯受繼續氯取代以前，所有之氯必係悉量受甲苯所消耗。

因一氯甲苯有苯核之接近，在側鍊上結着之氯僅具較弱之牢結度，即謂氯之活動性遠較結着於純石蠟族者為大。此種現象之解釋，蓋係由甲烷碳素與苯核之結着所需之能，遠較鉅於與烴基或氫素結着所需要者，因此乃減弱其與氯素之結合力(替斐凡而納二氏之親和力分配理論 *Theorie der Affinitätsverteilung von Thiele-Werner*)。由於此項範例乃可藉以習知碳素符號中表演四價性之締結線，並未能指示吾人以各個締結之強弱度也。化學家須先根本熟曉系統的基礎，俾能由默定之符號解釋各個原子間單調結合之關係。

一氯甲苯可以將其執行鹵化烴所具之一切裂分解作用。用鹼金物之水溶液當灼熱度即生鹼化作用而得所屬之醇，**苯甲醇** (Benzylalkohol) $C_6H_5 \cdot CH_2OH$ ，係一種沸於 206° 之無色液體(製法觀後〔伍〕四、第215頁)。

如將一氯甲苯與氨在相當條件下處理，能得**苯甲胺**(又名**苯胺 Benzylamin**) $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ ，係一頗強之液態鹽基，具有一切脂肪族胺鹽基之化學特徵，然與其異性體氨基苯甲烷類(Aminotoluole)(**甲苯胺類 Toluidine**)，其胺基係取代於苯核上者，則又具完全不同之性質。

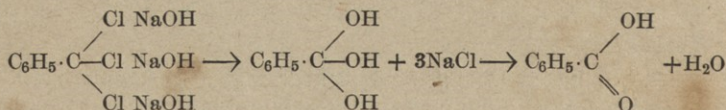
普通可謂舉凡一切在甲苯之甲基胺上，及具同樣構造之化合物所生之變化，皆與純脂肪族烴基具相同的經過。

甲苯經繼續之氯處理能在其側鍊中逐步代入第二個及最後至第三個氯素原子。

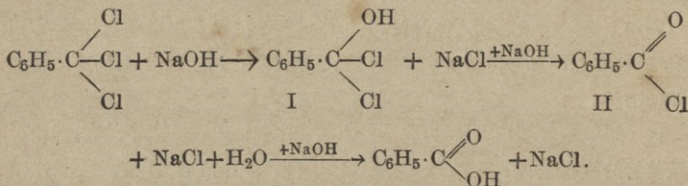
二氯甲苯 (Benzalchlorid) $C_6H_5 \cdot CHCl_2$ 係一無色，與一氯甲苯具同樣能刺激眼部流淚之液體，為工業製造**苯甲醯** (Benzaldehyd) 之原料(製法觀後〔伍〕三、第206頁)。

三氯甲苯 (Benzotrichlorid) $C_6H_5 \cdot CCl_3$ (又名**苯基氯仿 Phenylehloroform**)。

苯核對於其鄰近碳素結合性之具有影響力，由此益得明瞭之表演。當三氯甲烷對於鹼金物之具頗強抵抗力者，而三氯甲苯則非常易受鹼金物之侵感，將三個氯原子悉行抽去而鹼化為**苯甲酸**(又名**安息酸 Benzoessäure**)。然氯素之抽去，並非如次列方程式之同時一次除離者：

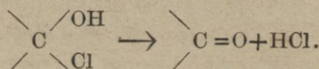


一切化學反應均呈逐步按序進行式，大多先產生於兩個分子間(第二級反應 Reaktionen zweiter Ordnung 或二分子性反應 dimolekulare Reaktion)。故本項反應宜用分部現象如次列之公式解釋之：



中間產品 I 及 II 受鹼金物之鹼化性遠較速於三氯甲苯，故並不能游離存在。

對於中間產品 I 之可注意點蓋為此項在同一碳素原子上荷有氫氧基及鹵素之化合物，立即發生次列之變化作用，故絕對無存在之可能：



試驗： 取數滴一氯甲苯與(絕不含鹵素之)酒精性苛性鉀溶液和貯試管中，在水蒸釜上灼理數分鐘。加水沖淡，復加硝酸少許使呈酸性，將不溶解性物體用醚振盪抽去，然後再加以數滴硝酸銀溶液。

以同試驗施行於一溴苯(Brombenzol, 觀下一製造品)則並無溴游子之產生。此為脂肪族性及芳香族性結合之鹵素之區別點。

一氯甲苯之分析： 凡含具脂肪族結合性鹵素之物質，欲定量檢定其鹵素並不應用卡留斯氏在封管中灼理之方法(觀前第 74 頁)，而係用規定之酒精性氫氧化鉀溶液使生加水分解作用。因此種方法應用極廣，可藉以隨時練習檢測所製之物品。

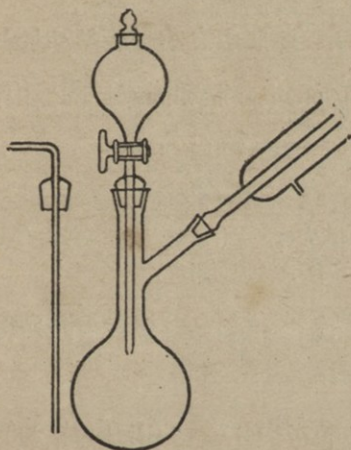
在一常用，妥經蒸理之小圓燒瓶中貯以精準秤定量之一氯甲苯(約 1 克)及按計算 1½ 倍量，具約準 n/1 規定度之酒精性苛性鈉溶

液，在迴流冷凝器下蒸餾 1 小時，乃加雙倍量水沖淡，用酚酞試藥 (Phenolphthalein) 爲指示劑以 $n/2$ 鹽酸將過量鹼金液滴定。

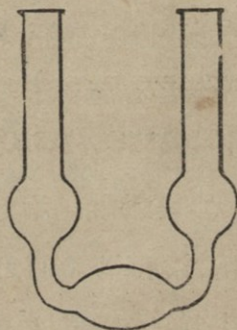
本法當然祇能應用於不致發生他種酸類之產生者。否則須按伏哈特氏 (Volhard) 法用硫氰化鹽滴定之。

四 一 溴 苯

取一具有側部支管併於口端琢磨面插一冷凝器，計容 $\frac{1}{2}$ 升之圓燒瓶，其正管口插一亦具琢磨毛面玻塞之滴液漏斗 (第 44 圖) (溴素對於軟木及橡皮具極強之侵蝕性，故必須應用全部具琢磨毛面玻璃銜接處之燒瓶，否則將不復能得清潔之工作)。冷凝管上端口用一塗有石蠟之軟木塞與一大貝里哥脫氏管 (Peligotrohr 第 45 圖) 或三角瓶之具有水面引導管者相連接，反應時所生溴化氫至此悉受水所吸收。



第 44 圖



第 45 圖

在燒瓶中貯以 90 立釐米 (1 克分子) 苯及 2 克粗鐵屑，經搖蕩自滴液漏斗徐徐以 53 立釐米 (160 克) 溴滴入。待 HBr 產生，反應發動

後，乃須較準溴之滴注速率，以複分解仍呈活潑進行狀，而又不過於激烈爲宜。如於將完畢時反應過於怠惰，則宜在水蒸釜上經短時之溫熱，至溴素悉已耗盡爲止。於是將反應混合物傾注於一較巨之圓燒瓶中，用水蒸汽蒸餾之。至冷凝器內有對二溴苯 (p-Dibrombenzol) 晶體之分泌，乃須另換受器，將是項副產物完全餾過。

最初餾集之一溴苯貯入分液漏斗待其沉集分離之，用氯化鈣經 1 小時之乾燥處理，再經蒸餾。在 $140-170^{\circ}$ 間餾集之部分再行蒸餾，又將當 $152-158^{\circ}$ 間餾過之物體集獲，此即頗爲精純之一溴苯也。製獲量 70—80 克。如欲將本項製品應用於後述之格李那特氏反應，則必須更經一次在小範圍限度之精餾工作。純淨之一溴苯沸於 155° 應用於格李那特氏反應(第 332 頁)。

對二溴苯：當第一次蒸餾遺剩於燒瓶中之物體趁熱注於一小磁皿中，待冷凝固後與水蒸汽蒸餾處理所得之物體和同置於陶盤中，將黏液除離，乾燥之。

當以其貯入陶盤不宜用刮刀強壓致生壓入陶孔之弊，而僅宜加以輕捺，俾陶盤得達最高之吸收效率，一切應用陶盤之處理均須遵守此種條件。雜附黏液過鉅之物質，宜於陶盤中靜置數小時，用刮刀將其攪起另置於陶盤之未經應用處。

待對二溴苯乾燥後可用小量酒精執行複結晶處理，由是乃得美麗無色稜形之晶體。熔點 89° 。

副產品氫溴酸：當上述反應時計產生 80 克 HBr，約需 200 立釐米水吸收之。因此如無相當大小受器之準備，則於察得有霧狀現像開始時，必須立即更換受器內之水。所得氫溴酸之清理宜用分餾瓶之附有冷凝器者(第 19 圖)執行蒸餾處理。待前餾過水除離後，溫度自行增至

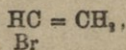
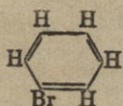
126°，當此項溫度計餾過具 48% 強度之酸，實為實驗室中之優良通用品。例如製造溴化烴所用之溴化鉀即可取以製造之，祇須取計算量鍋灰存於一大貯器中，以此種氫溴酸注和至達中性點所得。

執行是項工作之一種有益規則：當處理時宜預先保留一小部分較難得到之物質——此處即係氫溴酸——俾於偶或超越中和點時，得取供應用不致發生任何阻礙。

純一溴苯受鹼金溶液之煮理並無溴游子之解離。試驗：

鹵素在苯核上之結着極為穩定；芳香族鹵化物不復能得鹵化烴之特徵反應。是項鹵素僅得受由接觸引起或具強力初生氫（鈉於酒精中）之取代，再則用鋸亦能使芳香鹵化物（Arylhalogenide）生複分解作用（觀後〔玖〕一、第 332 頁）；此外則按費鐵氏合成法（第 100 頁）亦係一種解除鹵素之方法。

如欲將一溴苯與脂肪族之鹵化物相比較，則當然與一溴乙烷不同，而須以與一溴乙炔（Vinylbromid）同類之物質相比較：

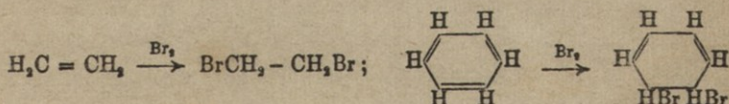


蓋係一種鹵素結着於二重鍵碳原子之物質。更觀夫成油氣族鹵化物中之鹵素亦具極穩定之結着，故與鹵化苯類殊無根本區別之存在。

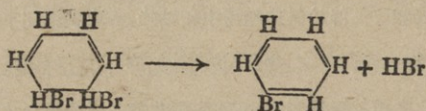
芳香族結合性鹵素之反應能力受隣或對位上駐有硝基股（Nitrogruppe）而增強之；再如隣一氯苯甲酸（o-Chlorbenzoesäure）中之氯素亦具頗不穩定之結着性。

如何可以解釋鹵素在苯核上取代之經過程序？有一種假定認為此種現象必係由氫素直接受替代所致，有如一氯甲苯之長成及氯與甲烷間之反應，是說殊不十分真確，蓋以烯族中結着於具二重鍵碳原子上之氫素並未具有特殊反應能力故也。更觀夫以後將述之種種事實（第 164 頁）可知苯與鹵素之反應作用與乙炔根本相同，其對於溴素之性態實為次述製品之製造原則。

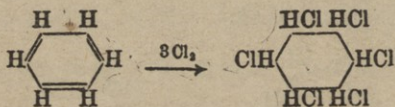
在此兩種情形下溴素均先結着於二重鍵上。成油氣族所具活性二重鍵極易產生此種複分解作用，而苯核則因其二重鍵之具有惰性，必須利用傳導劑如鐵屑，鹵化鐵，溴化鉛等物之輔助，方能達到目的：



乙烯之加成物(Additionsprodukt)係具飽和性,而苯則因此反較原來苯本體具更強之不飽和性,蓋因剩餘原子價(Restvalenz)(替婁氏 Thiele)之對稱平衡受擾亂,以致失去“芳香族”本性故也。欲求恢復此項本性,祇須使溴化氫在能的游離作用下離去,且以溴化氫之解離速率異常強大,當其他已變呈活性之二重鍵尙未能與溴素生結合作用之前即已除離,乃可達到目的:

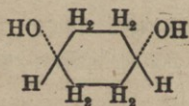


氯及溴素在直接日光中能各有三個分子結着於苯之三個二重鍵上而化合爲六氯環己烷(Hexachlorocyclohexan)及六溴環己烷(Hexabromocyclohexan)(六氯化苯 Benzolhexachlorid):

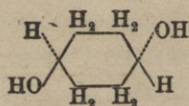


當苯及其衍生物中之六個取代分均位置於一個平面,即在環中者,而在環己烷(Cyclohexan)中則分置於兩個平行之環平面上。按此可知如將不同碳原子上兩個氫原子換去,各按此兩個取代分之位置即生一特殊之立體異構物(räumliche Isomerie)。是項兩個取代分既可位於同一平面中(順式 cis-Form),又能位於兩個平面上(反式 trans-Form)。此種現象實與烯族之順反異構物(cis-trans-Isomerie),例如最佳得由順丁烯二酸——反丁烯二酸(Maleinsäure-Fumarsäure)表演者,相近似。

事實上確已證知有兩種立體異構式 1,4 二羥環己烷(1,4-Dioxycyclohexan 又名 1,4 環己烷二醇 Chinit)。



順二羥環己烷



反二羥環己烷

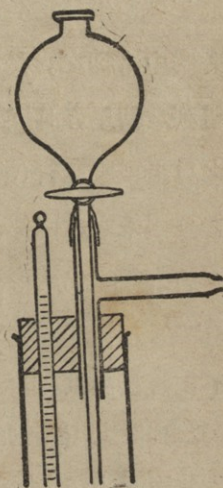
再如六氯環己烷所具之兩個異構物亦即係由於是項立體位置之區別所致。環己烷六醇(Inosit 又名六羥環己烷或心臟肌肉糖)之立體異構物?

五 由乙醇製造乙烯⁽¹⁾ 1,2 二溴乙烷

取 25 克(30 立釐米)尋常酒精及 150 克(90 立釐米)濃硫酸配成之新鮮及最佳尙具溫熱度之混合液,加以 60 克精粒狀海砂⁽²⁾或等量無水硫酸鋁,貯入一約容 3 呎之大圓燒瓶中,置於石棉鐵絲網或沙蒸釜上,施以不過強之灼熱(至 160°)。瓶口栓一嚴密緊塞之軟木塞,塞具二孔,一孔中插一溫度計,其下端宜直插浸入液體內,另一孔中則插一兩端稍窄具 0.6—0.8 釐米內穿徑之 T 管,其上端口用小段橡皮管套接一長管柄之滴液漏斗(第 46 圖),其側部管則與受器相連接。在未將軟木塞栓塞之前,先經吸引將滴液漏斗之窄管柄中蓄以一種由 190 立釐米(150 克)酒精及 170 立釐米(300 克)濃硫酸配成之混合液。

至既已有活潑乙烯之產生,乃可自滴液漏斗將酒精硫酸混合液徐徐滴入,併須常時將溫度(用小火!)及液體之滴入速度檢較,以不發生過強之沫泡沸騰而得一勻和之乙烯氣流爲度。

所得氣體因求除離其雜含之酒精及醚宜導經一貯有濃硫酸⁽³⁾之洗氣瓶,再求除離雜含之亞硫酸又通經一貯有 4 規定氫氧化鈉溶液之三



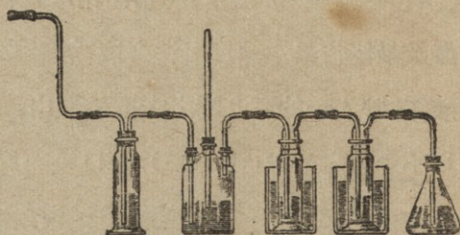
第 46 圖

(1) Erlenmeyer u. Bunte, A. 168, 64 (1873); 192, 244 (1878).

(2) 石英能促速解除水分之反應 (Senderens).

(3) 以乙烯與熱硫酸易化合爲硫酸氫乙酯 (Äthylschwefelsäure), 故每須施用冷卻設備以防止之。

口保險洗氣瓶⁽¹⁾(第 47 圖)。洗過之氣體於是再通經兩個不過小,各貯有 25 立釐米溴素之洗氣瓶。防止溴素蒸發致生損失起見,宜於溴液上再加貯以約高 1 立釐米之水層,併將二瓶浸坐於蓄有冷水之貯器中冷卻之。是項受



第 47 圖

器組列之結尾,如已能耐受所生之壓度,可用一貯有 2 規定氫氧化鈉溶液之貝里哥脫氏管(第 45 圖第 105 頁),否則可用三角瓶之栓有軟木塞者(軟木塞之側部須切有小槽!)以承受逸離之溴蒸汽,導管之口端不宜插入氫氧化鈉溶液而僅以插至近液面處為度(時時搖盪!)。首兩個洗氣瓶宜用橡皮塞栓閉。至溴素色彩業已褪淨或至少在褐紅色反應物上不復有溴蒸汽之察見後,宜再經 2-3 小時之繼續處理,乃可將燒瓶與受器列間之銜接管卸開。粗 1,2 二溴乙烷(Athylenbromid)於是貯入分液漏斗和水及苛性鈉溶液振盪至呈無色狀,再用水洗滌多次。用氯化鈣乾燥後經精餾乃得純淨之物體。沸點 130° 。製獲量 125-150 克。用以製造乙二醇(觀後第 116 頁),又用作溶劑。

由於硫酸之氧化作用,往往引起至可厭惡之沫泡現像,僅得賴小心灼理減弱之,欲求完全避免沫泡之發生則可應用極濃之磷酸。按法取尋常購得呈糖漿狀之磷酸 150 克貯於磁皿中,經不息的攪調灼至 220° ,而將其水分除去。乙烯之產生則應用一按上述情形設置而稍較小之燒

(1) 當乙烯發生時宜注意氫氧化鈉溶液在中部溢昇管中必須較瓶內液平面具 20-30 立厘米之昇高度。何故?

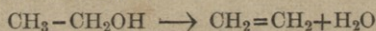
瓶，先以冷磷酸貯入，灼至 $210-220^{\circ}$ 徐徐自一先已貯有酒精之滴液漏斗將酒精逐滴滴入。對於酒精蒸汽之吸收僅須應用一個灌貯飽和氯化鈣溶液及用冰冷卻之洗氣瓶。酒精之消耗量遠較前法微少。

試計算，按諸理論究需若干酒精之消耗方能產生使所具溴素褪色之乙烯量。

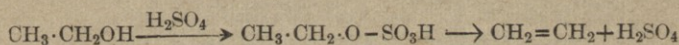
此項乙烯量計等於若干坩？

如將應用硫酸所製獲之乙烯分析之(方法?)，即可測知其含有鉅量一氧化碳。求製精純之乙烯實宜用磷酸法，最佳則又宜取前述 1,2 二溴乙烷用鋅粉及冰醋酸處理，將溴素解除而得純淨之乙烯氣，處理法祇須將 1,2 二溴乙烷徐徐滴入一由(不過多)超量鋅粉與酒精及冰醋酸($2\frac{1}{2}$ 克分子)調成之懸濁液，將氣體蓄集於蓄氣櫃中。

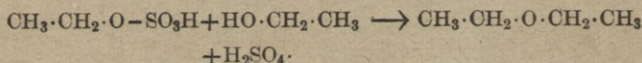
用濃酸類使醇類發生內分子性除水作用以製成油氣族，實為普通應用最廣之製法，然其進行並不若次列方程式之簡單。



酒精受濃硫酸之處理祇須經微熱即能生酯化作用化為硫酸氫乙酯，此物又生分解乃成乙烯。



最初所生硫酸氫乙酯在灼熱度(130°)受超量酒精之接觸分解，此即為醚之製造原理也。



在乙烯製造法中亦生乙醚(Äthyläther)為副產物。

乙烯，所謂“成油氣”者(ölbildende Gas)已於 1795 年由五個荷蘭化學家 Deiman, Troostwyk, Bondt, Louwerenburgh 及 Crells 自酒精及硫酸所製成。

乙烯之工業製法係取酒精用陶土(Senderens)為接觸劑使生解除水分作用所得，按法將陶土灼至 $200-300^{\circ}$ 以酒精蒸汽通過。(1) 在實驗製造中亦可用磷酸鋁以代陶

(1) 適用於實驗室之製法可參考 W- Kesting, Z. Ang. 38, 362 (1925).

主而得同樣之反應作用。

除上述使酒精之酸性硫酸酯生熱分解作用外，又得改用他種酸類之酯，例如苯甲酸（即安息酸），於是乃可免避由硫酸所生之炭化作用。

再如第二硫酸鉀 (sek. Kaliumsulfat) 及無水硼酸或草酸均能應用（由甘油製丙烯醯 Acrolein, 由酒石酸 Weinsäure 製丙酮酸 Brenztraubensäure）。更如朱蓋夫氏之黃酸鹽法 (Xanthogenatmethode) 亦屬於此。

成油氣族之化學特性在其二重鍵之能生各種加成反應。

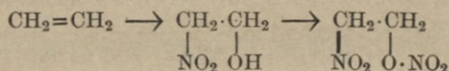
其所能加合者計有：

一、鹵素，尤易與氯及溴加成成次煙基二鹵化物 (alkylendihalogenide)。

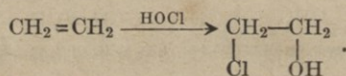
二、氫鹵酸類成煙鹵化物 (alkylhalogenide)。製造之方法大多以溴化氫溶解於冰醋酸而使其生加成作用，然以是項反應現象進行極緩，故宜將其各個成分貯於封管中灼理以促進之。

三、硫酸（親前）及其他酸類，例如醋酸（在松類族 Terpene 中獲有工業應用）。

四、硝酸，當有濃硫酸存在時，乙烯能與硝酸加成成硝基乙醇 (Nitroäthylalkohol) 之硝酸酯。

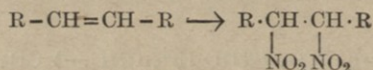


五、次氯酸計生次列方程式：



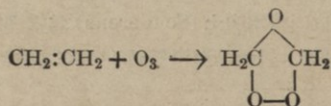
按此可以乙烯及 CO_2 同時通入漂白粉溶液而得乙氯醇。

六、二氧化氮能成二硝基乙烷類 (Dinitroäthane)：

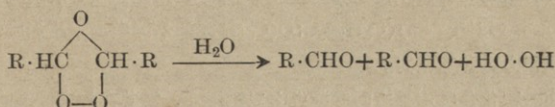


與三氧化二氮則能收受 N_2O_3 而成雙分子性之質硝基亞硝基化物 (Pseudonitrosite)。

七、臭氧 (Harries, Standinger)。



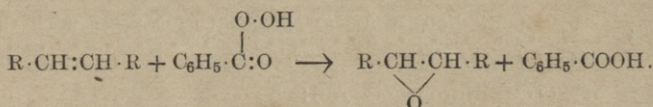
以是項臭氧化物和水灼理能按次列方程式：



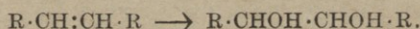
分裂，故實可賴以用作醛類（或酮類）之合成法，其加水分解係產生於醚結合點，故由是能得二羥烴基過氧化物（Di-oxyalkylperoxyde） $\text{RH}(\text{OH})\text{C} \cdot \text{O} - \text{O} \cdot \text{C}(\text{OH})\text{HR}$ （觀後第 201 頁）為其中間產物，此物又繼續分解成醛（或酮）及過氧化氫（Rieche）。苯能與 3 分子 O_3 相加合；其三臭氧化物（Triozonid，三臭氧苯 Ozobenzol） $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_9$ ，遇水即自分解為三分子乙二醛（Glyoxal）。

八、氫。成油氣族對於任何具初生氫素之還原劑均不能生加氫作用。祇能取氫氣應用接觸法用分佈極精之金屬如鎳（沙巴替氏 Sabatier 法），鈦（派兒氏 Paal 法，斯基泰氏 Skita 法），鉑（福根氏 Fokin，維而斯台泰氏 Willstätter 法），方能達到目的，參觀後第 372 及以後數頁。

九、過氧化氫苯甲醯（又名過苯甲酸 Benzopersäure）（潑里萊轄亦夫氏 Prileschajew 反應）。能生次烴基氧化物（Alkylenoxyde）。

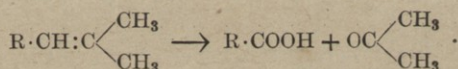


十、氫氧基。成油氣族在低溫度受高錳酸鹽（Permanganat）之處理即化成相當之乙二醇類（Glykole）：



此項氧化劑每易致使二重鍵生分裂作用，因而使參加反應之碳原子又生繼續氧化現象。

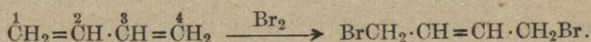
如同時尚與氫素結着乃又發生酸類，另一方面則生酮類。



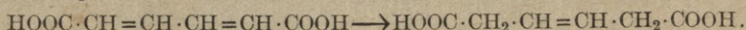
高錳酸鹽之反應，實係一種極有價值及應用極廣之有機化合物不飽和性檢識法。按法將物質溶於冷酒精中，加以數滴鹼溶液及數滴稀高錳酸鹽溶液。紅色之迅速消滅現象即為有二重鍵存在之明證。再則在純淨，對於高錳酸鹽具不受侵感性之冰醋酸中，亦能執行是項“拜亦氏（Baeyer）試法”。更由於溴素之褪色現象亦係一種檢識二重鍵之方法。所用之溶劑普通多取三氯甲烷。

成油氣族之加成反應每具不同的速率，實皆與其分子之性質具密切關係。如見一符號中之具有二重鍵者，尚不能認為能取以執行一切上述諸種分解反應。例如四苯基乙烯 (Tetraphenyläthylen) $(C_6H_5)_2C:C(C_6H_5)_2$ 即不能與溴素生加成作用，按此可知二重鍵之親和力實各不相同。

如在一種化合物中具有兩個鄰近之二重鍵者，當其在加成反應時能生密集組織之反應現象。故如丁二烯 (Butadien) 與溴素之加成，一部分能按次列方程式之意義進行：

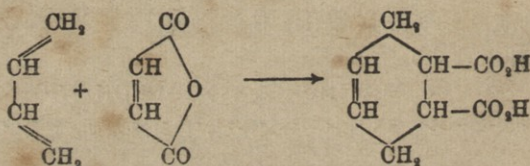


其二元酸，己二烯二酸 (Muconsäure) 受加氫處理能化為 β, γ 不飽和之二氫己烯二酸 (Dihydromuconsäure)：

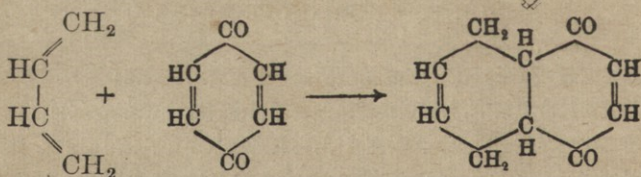


在上述兩種事實中，原來兩個二重鍵悉皆消去，而在其中間產生一新二重鍵；其加成作用蓋產生於 1, 4 位置上。

此種 1, 4 加成原則，曾由地而及阿而特二氏 (Diels u. Alder)⁽¹⁾ 發明一種美麗之“二烯合成法” (Dien-Synthese)，既具特殊之研究興趣且在製造法中又具極重之應用價值。按此能使丁二烯及多數丁二烯衍生物 (甲基-2-丁二烯-1, 3 Isopren, 環戊二烯 Cyclopentadien) 能加着於簡單碳素二重鍵而成四氫化苯 (Tetrahydrobenzol) 之衍生物。例如由於丁二烯及順丁烯二酐 (Maleinsäureanhydrid) 乃生四氫化苯二甲酸 (Tetrahydrophthalsäure)：

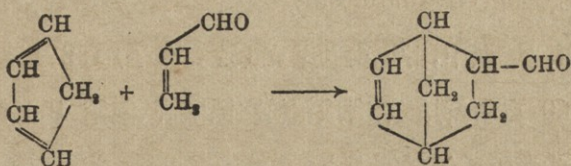


由於丁二烯之加著於苯二酮 (Chinon) 則又轉化成萘 (Naphtalin) 系物體：



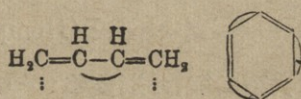
(1) A. 460, 98 (1928); 又觀 Z. Ang. Ch. 42, 911 (1929).

環戊二烯作為“二烯”用於內環系 (endo-cyclischer Ringsystem) 之合成法，有如樟腦及其他松類植物細胞中所長成者，例如：



是項現象按替婁氏之解釋法謂在不飽和鍵上碳原子周圍之力場，以 C_2 及 C_3 之立體位置甚為接近，乃互相抵消一部分，因此 C_1 及 C_4 乃具較高於 C_2 及 C_3 之化學勢；因而即成特適宜於受加合之位置。

試以此種解釋法應用於苯，則可見其因內部原子價之抵消作用，乃成一遠較強於多價成油氣族之飽和物體。在開鏈式化合物中必皆尚有受侵襲點之存在，而苯則不復具有此種位置：

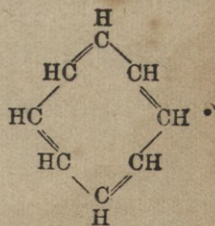


如按替婁氏理論將隣近之 C 原子用一弧線以表演其不活性 (Inaktivierung)，則可見苯中一切“分原子價” (Partialvalenz) 悉已抵消矣。

此種替婁氏所倡立之苯構造式，迄今仍被認為解釋苯之芳香族性，可由成油氣族形式推演之最確當者。

吾人僅信分原子價“不活性作用”之定義，宜認為係由其減弱所致。蓋一則在隣近“共軛”二重鍵系中之各加合質並不一律結着於 1,4 位置上，再則雖以苯對於鹵素，接觸感動之氫 (化為環己烷) 重氮乙醯酯 (Diazoessigester 第 272 頁) 及臭氣之直接加合作用較成油氣族為遲緩，然仍具特殊反應足以表示其確為一種具有三個二重鍵之物質。是項加成反應速率較弱於成油氣族之事實，亦可用替婁氏之順序緩和解釋假說證釋之。——有一種出乎意外之現象，則為苯之高級環式同系物，碳氫化合物環辛四烯 (Cyclooctatetraen) (Willstätter 及 Waser 二氏) 具與苯完全不復相同之化學平面圖。此物呈黃色，且具四價成油氣族性之強反應作用。

至於高共軛不飽和系則將於後多烯類 (Polyene) 及胡蘿蔔色素族 (Carotinoide) (視後第 227 頁) 另行敘述。



六 由 1,2 二溴乙烷製造乙二醇⁽¹⁾

乙二乙酸酯 (Glykoldiacetat). 在一約容 $\frac{1}{2}$ 呎容量, 裝有迴流冷凝器之短頸圓燒瓶中, 貯以由 63 克 ($\frac{1}{3}$ 克分子) 1, 2 二溴乙烷, 20 克冰醋酸及 60 克新鮮熔融、磨成精粉之醋酸鉀 (觀第 126 頁) 配成之混合物, 置於沙蒸盤或鐵絲網板上, 用較大之火焰, 約經兩小時之灼於活潑沸煮熱度。於是將迴流冷凝器卸下, 改栓一短灣管, 接連一斜傾向下之冷凝器, 直接用大光亮焰搖灼執行蒸餾處理, 至蒸餾將畢之際漸將焰光亮度減弱。餾集物更加以 60 克 1, 2 二溴乙烷及 80 克醋酸鉀, 重按上述情形在沙蒸盤上約經 2-3 小時之活潑沸煮灼理, 然後再行蒸餾。餾集物應用一約長 10 釐米之亨潑而氏 (Hempel) 式分餾管執行分級精餾處理, 計將其分為次列數級, 分別餾集: 一、自蒸餾開始至 140° 間之餾過物, 二、自 $140-175^\circ$, 三、自 175° 以至於餾畢度。第二及三兩級餾集物再各自分別蒸餾一次, 將其於 $180-190^\circ$ 間 (主量在 186° 餾過) 餾過之純乙二乙酸酯集獲。製獲量約 70 克。

欲求製獲量之增善, 可取在 180° 以下餾集之部分復加等重量醋酸鉀再經 3 小時之灼煮, 其餘手續均同上。由是能將製獲量增多 15 克。

乙二醇 求自上述酯以製游離之乙二醇 (Glykol), 宜取與鹽酸氣之純甲醇溶液相煮理, 使生“換酯作用” (Umestern)。是項溶液係取 HCl 經冷卻及隔離濕氣侵犯通入純甲醇, 使成一約具 3% 強度之溶液, 其重量增加度得用具 0.1 克敏感性天秤測定之, 過多之 HCl 得加甲醇稀釋之。

(1) Henry, Bl. (3) 17, 207 (1897); C. 1907 I, 1314.

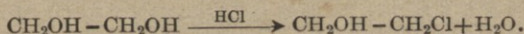
取 49 克乙二乙酸酯 ($\frac{1}{2}$ 克分子) 貯於一小圓燒瓶 (200 立釐米) 中, 加以 60 立釐米按上法製成之甲醇性鹽酸, 在迴流冷凝器下經 $\frac{1}{2}$ 小時之煮理, 乃改用傾斜向下之冷凝器執行蒸餾處理。先緩緩將乙酸甲酯 (Methylacetat) 及一部分甲醇餾去, 其餘物體乃約在 50° 於真空中餾過。使蒸剩之乙二醇與所雜微量未變化之酯分離, 宜將蒸剩物貯一燒瓶中分兩次各注以 50 立釐米純醚用橡皮塞栓緊經振盪除去, 乙二醇不溶於純醚。沾附之醚則可於沸熱水蒸釜上蒸去, 趁熱將乙二醇傾注於一小分餾瓶中加入用空氣冷凝管蒸餾之。主要部分於 195° 餾過。製獲量 17—18 克 (計為理論製獲量之 80—90%)。

由 1,2 二溴乙烷亦可用稀碳酸鹼金物溶液經直接鹼化處理轉化為乙二醇; 其弊點則在於反應(在不勻系 heterogeneous System 中)之過程極遲緩, 再則有鉅量水之需要蒸發, 故以應用本項迂道法為宜, 且更能藉此認識兩種新反應也。本法——係一種廣用以使鹵化烴化為相當醇類之方法——係先用醋酸鉀(往往亦有用醋酸銀者)使生複分解製為乙酸乙酯, 然後按普通正常之方法用鹼金物水溶液或礦物酸使生鹼化作用。此處之最後製成物乙二醇係具能溶於水性, 並不需要有機溶劑之應用, 故可執行酸基股之酯化處理以解除乙酸酯, 是項酸基股之酯化作用在乙二醇及甲醇間具一勻配之平衡度, 當有鉅超量甲醇存在時且又傾向於甲醇。是種鹼化法名之曰換酯作用。關於酯之長成及鹼化詳述於後第 148 及以後數頁。

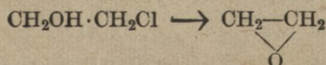
最簡單二元醇類, 1,2 乙二醇其基本體之反應例計有次列數種:

與硫酸相和灼理生解除水分作用而得乙醛(Acetaldehyd)。

遇濃鹽酸則生乙氯醇 (1,2)(Äthylenchlorhydrin); 其第二個 OH 股之受氯取代性遠較艱難。

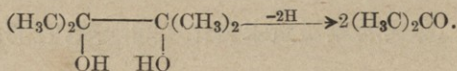


此種化合物之大規模製法係取次氯酸與乙烯加合所成, 按法以 CO_2 及乙烯同時通入漂白粉溶液所得。乙氯醇 [1.2] 遇強苛性鉀溶液即解除 HCl, 轉化為環氧乙烷(Äthylenoxyd):



尚有一點可注意者爲乙氯醇(1.2)與三甲胺(Trimethylamin)能簡易的轉化爲生理上重要之膽汁鹼(Cholin),其鹽酸鹽至易製得,祇須將兩個成分按當量配合(鹽基溶於純酒精成一濃溶液)經片時之溫熱使生相互作用所成。

乙二醇類遇四醋酸鉛(Bleitetraacetat) $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_4$ 能解除 C-C 結合而生除氫作用。故如四甲基乙二醇(Pinakon)乃適呈與其長成相反之意義分解爲二分子丙酮:⁽¹⁾



七 異乙酸戊酯⁽²⁾ (又名異戊醚 Isoamyläther)

取 500 克購得之戊醇(沸點 128—132°) 與 50 克濃硫酸相和貯於一具長支管之分餾瓶中,灼至微沸煮度。徐徐有水及戊醇之混合物餾過,液體中插一溫度計藉以測視其溫度,約於 8—9 小時之經過期間計漸增至 140°。於尙未達到是項溫度之前,可將餾過而又與水分離之戊醇重行注入燒瓶中。於是將瓶內物約冷至 100°,用水蒸汽蒸餾之,復將餾過物之油層析離,再用分餾管或更佳用維特曼氏玻璃螺線(第 21 頁)執行分級精餾處理。粗製戊醚於 168—170° 餾過,約得製獲量 200—230 克。求得完全清理宜與精粉狀胺基鈉(Natriumamid) (按 100 克醚計用 1.5 克)相和在迴流冷凝器下,置於油蒸釜中煮理,然後蒸餾使與胺基鈉相分離。餾過物又加稀鹽酸振盪,在氯化鈣上乾燥之,終再小心和鈉執行蒸餾處理。

八 由乙酸及氫製造一氯乙酸⁽³⁾

取 150 克冰醋酸及 12 克赤磷調和,貯於一裝有迴流冷凝器及導

(1) R. Criegee, Ber. 64, 260 (1931).

(2) G. Schroeter u. W. Sondag, B. 41, 1924 (1908).

(3) R. Hoffmann, A. 102, 1 (1857); Russanow, B. 25, Ref. 334 (1892).

氣管之燒瓶中(第 44 圖,第 105 頁),置於沸煮之水蒸釜上灼熱,最佳將此項設備直接置於日光中,以乾燥之氯氣通入。氯化作用之速率與光之強弱具有密切關係。至取小量反應物用冰水冷卻及用玻箸擦磨能自凝固時,即已達反應完畢度。在夏季有一日之氯通導已足,在冬季陰霾日則需經兩天之繼續通導方能達到目的。使一氯乙酸(Monochloressigsäure)分離,宜將反應物貯入一裝有延長管之分餾瓶中執行分級精餾處理,將 150—200° 間餾過之物體另行蓄集於一燒杯中。經浸入冰水冷卻及用玻箸擦磨,將凝固之純一氯乙酸迅即用吸引唧筒濾集,併用刮刀或研錘將鬆浮之晶體壓堅。吸濾之時間不宜過久,否則一氯乙酸受熱空氣之侵感易化為液狀也。濾過液體再經一次蒸餾,仍將 170—200° 間餾過之部分另行集獲。再按上述方法處理(冷卻及濾過)乃又可得第二次之一氯乙酸,與第一次所得主量併合,再經蒸餾提獲完全純淨之物品。沸點 186°, 熔點 63°。製獲量不定,約得 80—125 克。用以製造硝基甲烷(第 156 頁),丙二酸酯(第 247 頁),氨基乙酸(第 267 頁),苯氨基乙酸(第 365 頁)。

因一氯乙酸受熱能生強烈侵蝕皮膚作用,故不宜使其與皮膚相接觸。

如按上述配合劑再取 150 克冰醋酸, 1.5 克碘, 7 克 PCl_5 及 3 克赤磷加入, 則雖當無光處亦能使氯化作用促速其進行率。(1) 反應完畢趁熱經傾瀉處理將磷析離, 用 40 立釐米冰醋酸稀釋之, 待冷經強吸引將結晶析出之一氯乙酸濾集, 再用少量冰醋酸洗滌。由是得一呈弱紅色之製品, 宜貯入裝有苛性鉀之乾燥器中, 將附沾之碘素除去。

如同時有一個 $\text{O}=\text{C}$ 股之存在, 能增強飽和鍊受氯或溴之取代作用, 因此醛類及酮類均極易生鹵化作用, 且所取代之鹵素必皆結着於 α 位置上。——曾經證明, 在此種情

(1) H. Brückner, Ztschr. f. Angew. Chem. 40, 973 (1927), 41, 226 (1928).



貳 羧酸及其簡單衍生物

一 醯氯類

(甲)乙醯氯⁽¹⁾

取 90 克(1.5 克分子)無水冰醋酸貯於一裝有斜傾向下冷凝器之分餾瓶中,用冷水冷卻,自滴液漏斗以 72 克三氯化磷注入。於是將分餾瓶浸入一貯有具 140—150° 溫度水,而又不過小之磁皿中。繼續溫熱至最初所生活潑之鹽酸逸離作用漸自消滅,先前呈勻一狀之液體,自行分爲兩層時爲止。所生乙醯氯 (Acetylchlorid) 乃可在沸煮之水蒸釜上灼理,使與亞磷酸(下部液層)分離餾過。受器係用一小吸引瓶,瓶口栓一軟木塞與冷凝管相連接,其側部支管則用橡皮管接插一氯化鈣管以防空氣濕分之侵感。經重覆之蒸餾(應用溫度計)能將製成物提淨。將 48—53° 間餾過之部分另行集獲。(純乙醯氯之沸點爲 51°)。製獲量 70—80 克。用以製造乙酐(第 126 頁)及苯乙酮(第 341 頁)。

本項製品宜測定其磷含量 (PCl_3), 取數滴製成物滴入小量溫水使其分解,將溶液置磁皿中蒸發,復用強硝酸或溴經兩次發煙蒸發,終按普通磷酸反應測定之。如測得有磷之存在,則該製品宜再加數滴冰醋酸重行蒸餾一次。

(乙)苯甲醯氯

取 40 克 ($\frac{1}{3}$ 克分子)乾安息酸(即苯甲酸 Benzoessäure)貯於一約容 250 立釐米之圓燒瓶中,瓶口宜插一密接之冷凝器(如缺乏是種器械亦可應用軟木塞栓接)加和 100 立釐米氯化亞硫醯,在水蒸釜上

(1) Béchamp, C. r. 40, 946 (1855); 42, 226 (1856).

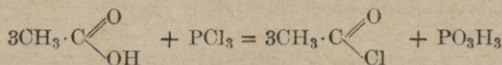
經迴流冷卻，灼熱至 80° (通風櫥)。經半小時之灼理，強烈之氣體逸離 (HCl 及 SO_2) 即行告終，待冷將混合物傾注於一分餾瓶中，應用斜置之水冷凝器，在活潑沸熱之水蒸釜上蒸餾，將超量氯化亞硫醯悉行蒸去。集獲之氯化亞硫醯尚可繼續應用於同樣工作中。

至是可在鐵絲網上或用弱有光焰灼理，使苯甲醯氯生蒸餾作用。蒸餾所用之受器及長冷凝管同乙醯氯所述情形，惟不用水流套筒。待有鉅量前餾過物餾過後，乃於 $194-199^{\circ}$ 將主要物質集獲。前餾過物之主體亦係氯化亞硫醯，仍能繼續應用。純苯甲醯氯 (Benzoylchlorid) 沸於 194° 。製獲量 40—42 克。

本處亦宜應用真空蒸餾處理，蓋能藉此獲得較純之製品也。本種製品為實驗室中常用之物品。

求使 COOH 股之氫氧基受氯之取代，一部分可按上述使醇類氫氧基受鹵素取代之同樣反應處理，得以達到目的。

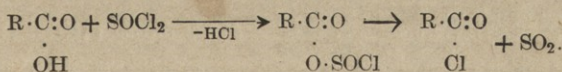
醯氯之實際製法，大多均用 PCl_3 , PCl_5 或 SOCl_2 與酸本體或其鹼金屬直接發生作用所成，極鮮應用 POCl_3 者。對於氯化物之選擇與：(一)，其能與酸類生易反應性者及(二)，與醯氯之沸點具密切關係。故例如乙酸及其同系物已能與 PCl_3 簡易產生氯化物，乃不復應用具更強反應力之 PCl_5 。本項反應之樞鈕，按次列討論，計如次列方程式，有亞磷酸之產生：



亞磷酸又與乙醯氯或亦與三氯化磷發生反應，是即試驗時所以測見有鹽酸逸離之原理也。

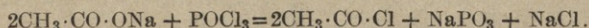
安息酸與 PCl_3 之反應，稍較艱難，然與 PCl_5 則甚為猛烈。惟以超量五氯化磷(或氧氯化磷)之析離不簡易，因此乃又改選目今既易製造且又安妥之氯化亞硫醯以相替 (H. Meyer)。

反應之情形計如次述之解釋，第一步當 HCl 解離時先產生混合酸酐，繼再分解為醯氯及 SO_2 ：



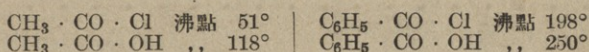
如用磷之氯化物(或光生氣 Phosgen 即二氯化碳醯)其反應之經過與此相似。

遇進行過於猛烈之反應,可用三氯甲烷或苯為稀釋劑;又如於醇類復分解時亦可應用本法。至於氧氯化磷則僅應用以處理羧酸之化合鹽類,其反應如次列情形:



本項反應之優點,在能使 PCl_5 之氯得獲更充分之利用,故實較其與游離醯類處理之方法為佳。

低級醯氯類係無色液體,高級者則為無色結晶狀物質。在尋常壓力下沸煮大多不生分解作用,僅諸高分子性物則宜於真空中蒸餾之。醯氯類之沸點較其原來酸類為低,可謂一切氫氧基受氯取代後,必皆生沸點減低作用:



醯氯類皆具強劇刺激性嗅及在空氣中生發煙現象。遇水即行分解為酸及氯化氫。是項復分解之產生非常容易,蓋以在醯基上結著之氯遠不及在煙基上穩定也。當使鹵化煙復分解為醇類大多需要和水經久長之煮理,往往更須加以苛性鉀、鈉,一種碳酸鹽或乙酸鹽相和煮理者,而醯氯類之同樣復分解實遠較容易。低級醯氯類例如乙醯氯已於冷卻度,即能於一瞬間產生極猛烈之復分解反應,較高級物體如苯甲醯氯則亦需灼熱以促進其發生復分解作用。磺醯氯類(Sulfosäurechloride)雖和水經片時之沸煮仍具穩定性(參閱苯磺醯氯第 188 頁)。鹼金物對於醯氯類之作用,當然較強於水。醯氯類與醇類及酚類能生反應化成醯酯類(Säureestern)。

試驗甲: 取約 $\frac{1}{2}$ 立釐米乙醯氯徐徐滴注於貯有 2 立釐米水之試管中。如水極冷,則可於短時間察見有不混合性氯化物滴沉集水底。將管振動,則生活潑反應併自行溫熱。

試驗乙: 按同樣手續以試苯甲醯氯。雖經久時之振盪不發生可察覺之變化;必須經短時之煮理方能使其達到完全分解度。待冷則生安息酸之結晶分泌。按同樣手續以苯甲醯氯與 2 規定鹼金溶液相處理。

試驗丙: 在一用水冷卻之試管中貯以 1 立釐米酒精,徐徐以同容量乙醯氯滴入,當繼續冷卻度,再以同容量水注和,復小心加以氫氧化

鈉溶液使呈弱鹼性。如雖經各項物質之加和後，在水溶液上尚未產生一具易振盪性及舒適嗅味之乙酸乙酯 (Essigester) 液層，則更宜繼續加以精粉狀食鹽，至鹽不復能溶解為止，於是即生乙酸乙酯之分泌。

按同樣手續以苯甲醯氯與稍超量酒精相處理，測試其嗅味以定其反應之速率。

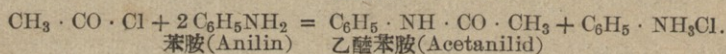
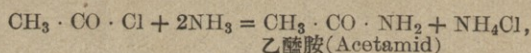
醯氯類又得用以檢測一種不熟知化合物，而區別其是否含有醇狀或酚狀氫氧基。物質之能與醯氯類生反應者，即為含有是項氫氧基之明證，蓋一切化合物其所含氧素呈他種結合式者，例如醚狀結合之氧，均不發生作用故也。如能再加鹼金物或碳酸鹼金物則更能促進是種反應之發生。

醯氯類對於醇類及酚類之另一種應用，則為藉以使得此類物質自溶液中析出或藉以得獲檢識。執行本種處理普通多用苯甲醯氯。例如甲醇遇對硝基苯甲醯氯 (p-Nitrobenzoylchlorid) 即生美麗結晶狀甲酯，得自水溶液中提獲少量此種物質。

醯氯類對於羧酸鹽類能生作用，化成酸酐類 (參閱次一製品)。

更有一點必須敘述者，則為目今對於醇類，酚類及胺類之醯化處理 (Acylierung) 多在吡啶 (Pyridin) 溶液中用醯氯類處理，以代蓋頓及鮑門 (Schotten-Baumann) 二氏之老法。蓋鮑二氏之老法，則係用醯氯類在鹼性水懸濁液中執行本項處理。逸離之氯化氫皆受吡啶所結合。

醯氯類亦能與氨，有機第一及第二鹽基類極易發生作用：



試驗： (甲) 以乙醯氯徐徐滴入 1 立釐米苯胺，立即產生有活潑尖聲之劇烈反應，至約有同容量氯化物加入後，反應又復停止。用水冷卻，再加以五倍容量之水，乃生頗鉅量乙醯苯胺之沉澱分泌，如取一玻箸擦刮試管之內壁面，更能增加其分泌量。將沉澱濾集，在小量水中執行複結晶處理。熔點 115°。

(乙) 取苯甲醯氯執行同樣之處理。

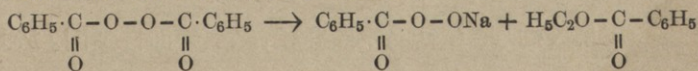
本項反應亦用以使有機鹽基類轉化為大多呈結晶狀之酸衍生物，以為檢別之特徵，再則又藉使小量，尤其為液態鹽基類，經熔點測定試驗檢定之。求使鹽基類生悉量的複分解——一個分子與游離之鹽酸相結合——當在水溶液或懸濁液中工作，宜加鹼金物或碳酸鹽，在無水溶劑中則宜加以乾燥碳酸鉀或吡啶。以第三鹽基不具可取代性之氫素原子，不復與鹽基類發生作用，故又可藉鹽基類以區別所試驗之鹽基究屬於第一，第二抑或第三類。

此外又於弗里特而—克拉夫脫二氏反應中具重要之應用(第 338 頁)。

按蓄頓及鮑門二氏之反應則又能使過氧化氫發生鹽化作用。由是乃得過氧化鹽基(Säureperoxyde 或名鹽過氧化物)。

過氧化二苯甲醯 (Benzoylperoxyd)⁽¹⁾ 之製法 取 50 立釐米約具 10% 強度之過氧化氫溶液經優良之水冷卻處理及不息的搖盪(最佳宜貯於一具玻塞之瓶中)，以 4 規定氫氧化鈉溶液及苯甲醯氯逐次更換滴入，終以液呈弱鹼性為度。約計消耗 30 立釐米苛性鈉溶液及 15 克苯甲醯氯後，過氧化氫即已生複分解，所產生之安息酸過氧化物分泌為結晶形絮狀物，而氯化物臭亦已約近完全消滅無存。經吸濾集獲用水洗淨，然後乾燥之。製獲量 10—12 克。由於酒精中，其僅經短時間之灼至沸熱者，能使其再結成美麗無色之稜形晶體。熔點 106—108°，至此點即生分解。取小量物體貯於乾試管中，在火焰上迅速灼熱，測視其變化。如以過氧化物之三氯甲烷濃溶液，徐徐注入雙倍容量之甲醇中，則更能得特殊精純之製品。

按滬里萊轄亦夫氏乃由安息酸之過氧化物，藉以發明次煙基氧化物之最簡單合成法。在純鹼性或更佳在苯性溶液中，受乙醇鈉 (Natriumäthylat) 之作用能分解為過氧化氫苯甲醯(即過苯甲酸)之鈉鹽及安息酸酯：⁽²⁾



(1) v. Pechmann u. Vanino, B. 27, 1510 (1894).

(2) Baeyer u. Villiger B. 33, 1575 (1900).

此種不甚穩定之過酸類(Persäure)與其他一切過酸類均遠較弱於其所屬之羧酸，將其鈉鹽加酸後得溶收於三氯甲烷中。三氯甲烷溶液用為執行上述反應之試劑，其反應公式已載於前第 113 頁。乙烯之本質並不能加入是項反應。

二 乙酐⁽¹⁾

製造乙酐(Essigsäureanhydrid)亦用前述乙醯氯之器械。

取 80 克精粉狀無水醋酸鈉(製法觀後)貯於燒瓶中，由一滴液漏斗徐徐以 54 克($\frac{3}{4}$ 克分子)乙醯氯滴入。當已將乙醯氯之半量注和後，暫將反應停止片時，用一下端壓扁稍呈灣形之玻箸伸入瓶內，將漿狀物體調和，乃再小心以剩餘之乙醯氯極緩徐滴入，總以不致有未變化之乙醯氯餾過為度。至是用有光焰不息搖灼使酸酐與鹽渣相餾離。餾過物加和 3 克精粉狀無水醋酸鈉處理使未變化之乙醯氯悉行複分解為乙酐，併行分級精餾提淨。乙酐之沸點為 138°。製獲量 55—60 克。用為乙醯化處理劑，貝而京氏(Perkin)反應([伍]，八·第 226 頁)及製苯乙酮([玖]，四·第 341 頁)。

測試製成物之是否含有氯素，可取試料少許和水煮沸，及加稀硝酸，然後以數滴硝酸銀加入。

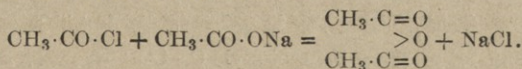
按同樣方法亦可藉以製造呈美麗結晶狀之安息酐(又名苯甲酐 Benzoessäureanhydrid)(熔點 42°)。再則又可取安息酸與超量乙酐相煮理而製得安息酐(“酸酐轉換作用” Umanhydrieren)。

無水醋酸鈉之製法 取含有結晶水之鹽(3H₂O)貯於鐵或鎳製之淺皿中直接用火灼理。至結晶水蒸發後，融成物即自凝固。於是再繼續小心灼理，使此無水鹽亦復熔融。待其重又凝固趁熱磨碎，立即貯於密

(1) C. Gerhardt, A. ch. [3] 37, 313 (1853).

閉之瓶中。市上出售之無水醋酸鹽亦必須再經一次灼熔處理。

乙醚氯與醋酸鈉之作用計如次列方程式：



再按本項反應，又可取兩種不同酸類之氯化物及鹽相處理，而製成具兩種不同羰基之混合酸酐。

按前述乙醚氯法，由於酸類之鹼金屬及 POCl_3 可以製成醚氯類，因此於製造酸酐時無需乎先將氯化物析離；可以立即與超量鹽繼續發生作用，乃可直接由於 POCl_3 及該種鹽製為酸酐（工業方法）。試用方程式表演是項反應。

低級酸酐均係無色液體，高級者則為結晶性固體物。具有銳烈之臭，不溶於水，而能溶於無反應之有機溶劑中。其比重較大於水。其沸點則較高於原來之酸：



熔點則普通均較原來酸為低。諸低級酸酐可在尋常壓力下蒸餾並不發生分解；而諸高級酸酐則必須在真空中蒸餾之。

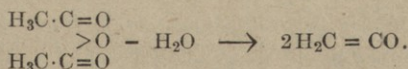
酸酐對於水，醇類，酚類以及鹽基類之化學作用與氯化物完全相同；惟其反應之速率則稍較緩於氯化物。

試驗： 取 3 立釐米水與 $\frac{1}{2}$ 立釐米乙酐相和。乙酐沉集液底雖經久時之振盪並不溶解。然如將是項酸酐與水之混合物經片時之溫熱，則能收受水分漸行溶解。如以稀鹼金溶液代水，則更能促進溶解現象。

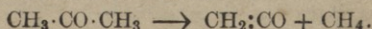
乙酐之最廣大應用，為藉以將乙醚基輸入醇或酚性氫氧基，或氨之衍生物 $\text{HN} < \begin{array}{c} \text{R} \\ \text{R}_1 \end{array}$ 中。加用一滴濃硫酸更能強行增進反應之速率。

試驗： 以乙酐與醇，氨之水溶液，苯胺，酚等物相和合。在其與酚之混合液中加以一滴濃 H_2SO_4 。

取乙酐在熾熱之鉑絲上使生熱分解作用，即能解除水分轉化為乙酸之單分子性酐，“乙內酐”(Keten)(Wilsmore)：



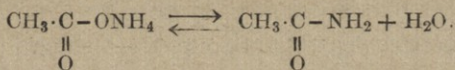
乙內酐之實習製法係取丙酮經熱分解處理所得 (Schmidlin)：



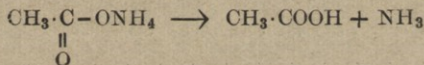
稍稍超過 103°; 冰醋酸及反應時所生之水徐自上口餾去, 得用一小冷凝器裝於洩引管以凝集之, 再承蓄於一量筒中, 乃更可檢查餾過物量。如已有約 80 立釐米物體之餾過, 反應即達完畢度。稍稍冷卻, 將尚溫熱之熔融物注入一普通分餾瓶中, 再行蒸餾處理, 待有少量前餾過物餾去後, 將 195—220° 間餾過之主體物質集獲。如所集獲之物體於冷卻時及受刮擦不能凝固, 則宜於吸引漏斗上執行強吸濾將液態部分濾去, 然後將濾集物貯陶盤上, 置於不真空之乾燥器內乾燥之。由於濾過液經蒸餾尚能再提獲一部分乙醯胺。純粹乙醯胺沸於 223°。可取小部分自苯溶液中執行復結晶處理。熔點 80°。製獲量 40—45 克。用以製造乙腈 ([貳], 五第 136 頁) 及甲胺 ([貳]八, 第 152 頁)。

由於酸類製造胺之最普通方法, 係取其銨鹽執行乾蒸餾處理或更佳又可將其經久時之灼熱於高溫度所得。

乙醯胺大多可取醋酸銨貯於封管中, 灼於 200° 所得。然由此不能使其悉量達到復分解之目的, 蓋因反應時所生之水, 仍復使已成之乙醯胺生局部分解作用故也:



在上述製造法中係將所生之水經蒸餾與反應混合物餾離, 因此乃可避免是項逆反應之產生, 而得增加製獲量。同時超量之冰醋酸又能阻止醋酸銨生次列之離解作用:



試更參閱後第 142 及以後數頁所述之質量作用定律。

另一種優良之乙醯胺製法, 係取氨氣導入乙酐之醚溶液, 通導完畢將醚蒸去, 剩餘之醋酸銨及乙醯胺混合物在抽出器(第二七圖)中用苯將其抽出; 醋酸銨並不溶解留下。再由於醯氯類及醯類與氯執行復分解處理, 亦能製成醯胺類。

再則如取腈類(Nitrile)與強礦物酸類相處理, 當其收受水分時, 亦能產生醯胺類。關於本種反應之證例觀後第 139 頁。

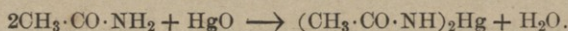
試驗：以 10 克精粉狀碳酸銨及 5 克苯甲醯氯貯於磁皿中，用研錘透研調和，在水蒸釜上蒸至苯甲醯氯臭消滅為止。於是用水沖淡，經吸濾，濾集物在濾紙上用水洗淨，再自水中執行複結晶處理。苯甲醯胺 (Benzamid) 之沸點為 128°。

醯胺類，除其最低級甲醯胺 (Formamid) $\text{HCO}\cdot\text{NH}_2$ 之為液狀物外，其餘均係無色結晶狀物質，低級者易溶於水；即其高級者亦多能由熱水執行複結晶處理。其沸點遠較高於原來之酸：

乙 酸，	沸點	118°	丙 酸，	沸點	141°
乙醯胺，	，，	223°	丙醯胺，	，，	213°

氨基股之鹽基性，受所結合醯基之作用，幾已完全近消滅度。雖則亦有醯胺與強酸類結合之鹽類存在，然遇水立即完全分解為原來之組織成分。僅有尿素(脲)，一種碳酸之二胺基化合物，則係一穩定之鹽類，其穩定性實係賴兩個 NH_2 股所致。

醯胺類之特性為其與二價汞之化合物，金屬在是種化合物中——並非如鹽狀，電解質性——係直接結著於氮素上。其產生係由醯胺類與氧化汞生復分解作用所成：



試驗：取乙醯胺少許溶解於水，加以小量黃色氧化汞溫熱之。氧化汞漸行溶解而生具上列符號之化合物。

關於醯胺類之去水反應化為脲類，及其受次鹵酸鹽類處理之反應，均詳述於後列各製造章中。氨基股受加水分解性藥品之作用——與胺類不同——能生極易或頗易之解除現象，而反化為酸類。關於是項具不同性態原理之解釋可參閱前第 128 頁所述各點。

試驗：取乙醯胺少許與 2 規定氫氧化鈉溶液相和貯試管中溫熱之。乃生強烈之氨臭，於溶液中則含醋酸鈉。乙酸(即醋酸)之檢證，可以濃鹽酸加入，至通達剛哥紅試藥 (Kongorot) 呈酸性反應度為止，用姆指捺住試管口振盪片時，再灼至沸煮(沸騰石!)。如有醋酸之存在，則放置於管口之石蕊試紙即變呈紅色。(揮發性酸類之普通檢驗法)。

醯胺類與 PCl_5 能自氯化醯胺 (Amidechloride) 轉化成氯化醯亞胺 (Imidechloride) 之反應，僅得簡提於此。

四 尿 素 及 氫 脲

(甲) 用氧化熔融法⁽¹⁾製造氰酸鉀⁽²⁾

取 200 克黃血鹽貯磁皿或鐵板上小心灼理，使生完全去水作用；取灼過物少許貯試管中灼理，以不生水膜及晶體能完全崩解為度。按同樣手續取 150 克焦鉻酸鉀灼融，將沾附之水除離，於是將此兩種極乾燥之鹽類先磨成精粉，然後和貯研鉢中精研和透，又將其分為多份，每次取 4—5 克在鐵皿或大鐵片上用噴燈 (Teclu 或三口噴燈) 強灼，然又不宜灼至紅熱度。灼熱溫度以能使每次添加之受灼物生活潑之熾熱現像為標準；所得黑色疏鬆之物體絕對不宜使其發生熔融作用。每次受灼迅速氧化完畢之部分，用闊金屬刮刀撥至鐵片側部，或自板上取下。約經 1—1½ 小時之處理即能將全部物質悉量灼畢。併合貯於一圓燒瓶中，注以 800 立釐米具 80% 濃度之熱酒精，在沸煮之水蒸釜內經 3 分鐘之煮理。至是將澄清之溶液與黑色底渣傾離注於三角瓶中，立即用冰塊包圍，併將瓶搖動使得迅速冷卻。經短時之靜置將母液與分泌之氰酸鹽結晶傾離，仍復注入先前所用之灼煮瓶再行浸理(約須經 5—6 次)俾將所有鹽類能悉量抽出(可取少許溶液在試管中受冷，以不復有晶體之分泌為止)。所得鹽在濾板上強經吸引，復用酒精沖洗兩次，終用醚洗滌三次，乃可貯入乾燥器中乾燥之。製獲量平均約得 80 克。

(乙) 尿 素

(1) C. A. Bell, Chem. News 32, 99 (1875); Gattermann, B. 23, 1223 (1890); H. Erdmann, B. 26, 2442 (1893).

(2) 因僅有一種氰酸之存在，故往往見到之異氰酸 (Isocyanäure) 之名稱，殊不適當。

取 40 克氰酸鉀及 40 克硫酸銨貯磁皿中溶解於 500 立釐米水，在水蒸釜上蒸乾。蒸剩物貯圓燒瓶中和純酒精經透煮，至酒精溶液蒸濃，待冷受接種處理能生結晶作用爲止。熔點 132° 。由於母液，將酒精蒸去後所得蒸剩物可析出爲硝酸鹽。

硝酸鹽之製法可取數克尿素 (Harnstoff 又名脲) 溶於數立釐米水，加以數滴濃硝酸，即能生美麗結晶狀硝酸鹽之析出。硝酸脲 (Harnstoff-nitrat) 在水中具不過難之溶解性，於洗滌時宜加注意。

(丙) 氨脲⁽¹⁾

取 52 克硫酸肼 (Hydrazinsulfat) 加和 21 克無水碱，溶解於 200 立釐米沸水中。溶解後冷至 50° ，另取一由 35 克氰酸鉀溶於 100 立釐米水之溶液加入，靜置過夜。將少量分泌之二甲醯胺肼 (Hydrazodicarbonamid, 係按次列公式 $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2 + O = C = NH \rightarrow H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ 所成) 濾去，再加 60 立釐米丙酮於溶液中，經常時振盪擱置 24 小時。由是結晶析出之丙酮縮氨脲 (Acetonsemicarbazon) 經強吸引濾集，用少量水洗淨，在陶盤或真空中乾燥之。母液在水蒸釜上蒸乾，磨碎，貯入抽出器用酒精執行抽出處理，復有縮氨脲 (Semicarbazon) 在瓶中結晶析出。由第一次所得主量物質取少許在鉑片上灼理，如遺剩鉅量灰燼，則又宜將其按此項抽出法，再處理一次。

求使縮氨脲分解，宜按每 10 克縮氨脲注和 8 立釐米濃鹽酸微行溫熱，至其適已溶解成液爲止。待冷則鹽酸氨脲 (Salzsäure Semicarbazid) 能自結晶分泌成一濃厚漿體，經強烈之吸濾，先以少量冷鹽酸 (1:1) 繼

(1) Thiele u. Stange, B. 27, 31 (1894); H. Biltz, A. 339, 250 (1905).

用各 3—5 立釐米冰冷之酒精洗滌兩次。所得鹽在乾燥器中強行乾燥。製獲量 22—25 克。

求製游離之氨脲 (Semicarbazid), 宜取上述鹽酸鹽 5.5 克和以 4.5 克無水醋酸鈉 (第 126 頁) 在小研鉢中研和, 卽有游離醋酸之產生而化成漿狀, 用刮刀刮入一具 100 立厘米容量之三角瓶中, 復以酒精沖洗, 在水蒸釜上經振盪灼至沸煮度, 所加之酒精總量爲 50 立釐米。於是迅速將分泌之食鹽在嚴密之濾板上濾離。濾過集獲之澄清狀濾液待冷, 卽有游離氨脲徐徐結成大柱形類似尿素之晶體析出。難溶於酒精, 易溶於水。

試驗: 氨脲可視爲 (氨基甲酸 Carbaminsäure 之) 第一肼化物 (Hydrazid) 故能使氨性銀溶液及費林氏 (Fehling) 試液生還原反應。遇醛類及酮類則易生解除水分作用化合爲縮氨脲類, 此物又具易分解性, 故宜用以析離及清理縮氨脲, 實較應用苯腙 (Phenylhydrazon) 類及肟 (Oxime) 類爲佳。取所製鹽之水溶液加以數滴苯甲醛經振盪, 於是由酒精溶液執行複結晶處理而得析離純淨縮氨脲。熔點 214° (卽生分解)。是種苯甲醛縮氨脲 (Benzaldehyd-semicarbazon) 加濃鹽酸經微溫熱卽行分解爲其原來成分。

往後製造之酮及醛類宜按同樣情形處理, 由其縮氨脲化合物證明其特性。

(丁) 溶液中之氰化物氧化法⁽¹⁾

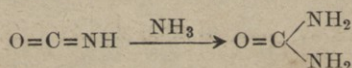
(1) J. Volhard, A. 259, 378 (1890); F. Ullmann u. Uzbachian, B. 36, 1806 (1903); Marckwald, B. 56, 1325 (1923). 本處所舉之方法係基於 Gall u. Lehmann, B. 61, 675 (1928).

取 20 克氰化鉀及 20 克氫氧化鉀溶於 40 立釐米水，另取 40 克結晶硫酸銅與 KOH 製成之氫氧化銅加入。所製氫氧化銅必須根本洗淨至 SO_4^{--} 反應完全消滅為度。再取 32 克高錳酸鉀溶於 200 立釐米熱水之溶液，迅即冷卻至 50° ，加入上項混合物，於是經常時之振盪將全部物體受 2 小時之灼熱於 60° 。待其冷卻後可取過氧化氫徐徐加入溶液，使未曾復分解之高錳酸鹽分解，然後將呈水明狀，不含氰化物（檢驗！）之溶液在吸濾漏斗上使與二氧化錳濾離，併用少量水沖洗。濾過液在真空中蒸發至約存 40—50 立釐米。將是項濃溶液浸入冰鹽混劑中冷卻，不久即有氰酸鉀之結晶析出，經片時靜置執行強吸濾集獲，再由於具 80% 濃度之酒精按四（甲）所述方法使生複結晶作用。製獲量 15—18 克。

本種氧化法之可注意點是為銅之具有強大接觸影響，賴此能強行促進高錳酸鹽之氧化作用。

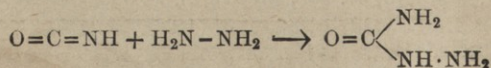
如不欲將氰酸鉀析離而即以製尿素，則可取 55 克氯化銨加入二氧化錳之濾過液，在水蒸釜上蒸乾，然後按（乙）所述方法將尿素析出。

伏萊氏（Wöhler）之尿素合成法，為 107 年前第一次由人工製成之細胞活動力產品，且又係鉅多數加合反應之典型，能實施於氰酸及其酯類具反應能力之分子上，再則又能實施於與氰酸同類之硫化合物（Thioverbindungen）族。本項方法之原理係使 NH_3 加合於 $\text{C}=\text{N}$ 二重鍵所成：



至於是項加合作用，究係由於該鹽直接結合，抑或尚須先生一種分離作用所致，則殊與解釋並無重要關係之存在。

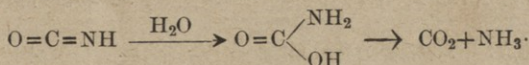
氰酸與氨基發生反應即得尿素之取代物（參閱甲脲第 264 頁），例如與胛乃成氫脲：



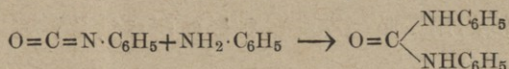
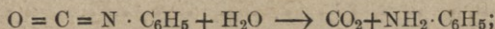
與氰酸同類之化合物，亦能自行產生按上述情形之同樣反應。

試驗：取數立釐米氰酸鹽溶液加稀鹽酸使成酸性。乃生 CO_2 逸離及銳敏類似 SO_2 臭之游離氰酸。

游離氰酸在水溶液中之分解作用，亦係產生類似之反應情形所致。係先與水加合成氨基甲酸，然後分解為 NH_3 及 CO_2 ：



此兩種複分解情形在氰酸苯酯(製品第 154 頁)分解時係併合發生，乃成 CO_2 及二苯基尿素(Diphenylharnstoff)。



氨基甲酸之酯，氨基甲酸酯(脲酯 Urethane)類，其由於醇類加著於氰酸系化合物所成者，均頗穩定，而其反應則亦具多種變化性。此項物質之第二種合成法，係由一氯甲酸酯(Chlorameisensäureester)與氨及胺類生復分解所成。

(戊) 由尿製造尿素(及脲酸)法⁽¹⁾

取尿 2 呷貯磁皿中，在水蒸釜上灼理至成糖漿狀，趁熱(將火熄閉)加 500 立釐米酒精調透。靜置片時將澄清之抽出液傾離。剩渣再行溫熱，重按同樣方法另以 500 立釐米新鮮酒精浸理。兩次所得抽出液併合一處，如有需要亦可先行濾過，將酒精蒸去，剩餘之水酒精性剩渣貯於小磁皿中在水蒸釜上蒸乾，待冷併施以強外部冷卻，徐徐以雙倍容量無色濃硝酸調和。經 12 小時之靜置，將所生漿狀硝酸尿素執行強吸濾集獲，用小量冰冷硝酸(1:1)洗滌，又經強吸濾至不復有液體之滴落為止，於是再取與 100—150 立釐米水經溫熱攪成一懸濁液，復徐徐以碳酸鈣加

(1) Salkowski, Prakt. d. physiol. u. path. Chemie, S. 161, Berlin 1900.

入使生中和作用；然又須避免超量之碳酸銨。如液體已呈中性乃加加數刀尖量獸炭煮沸，趁熱濾過，用熱水洗滌一次，再將濾過液蒸乾。因尿尿素易溶於酒精，故可將蒸剩物用熱酒精將其悉量抽出，再將酒精溶液蒸濃乃生尿素之結晶分泌。製獲量約 20—25 克。

成人每日排洩之尿素約計 25—30 克(平均 $1\frac{1}{2}$ 升尿)。

其他試驗：取尿素溶液加氫氧化鈉溶液經振盪再加數滴溴素。氮素逸離。參閱後第 152 頁之霍夫門氏反應。

以亞硝酸鹽溶液注入一曾經加有酸類之尿素溶液中。應用尿尿素除去亞硝酸法，例如用於硝酸乙酯(第 147 頁)之製造法。

尿素僅生極緩之鹼化作用。試取尿素溶液與氫氧化銨溶液相和煮理。如何可以識別其已生分解？

脲酸 (Harnsäure)。先前當用酒精抽出尿素時抽剩之殘渣，在水蒸釜上將酒精蒸去，加以 50 立釐米濃鹽酸。經一至多日之靜置即有 0.3—0.5 克脲酸之分泌，可將其溶解於小量熱苛性鉀溶液，再加加獸炭煮沸，濾過，復以鹽酸加入濾過液，乃生純淨之脲酸。

紫貝反應 (Murexidreaktion)。取數釐克脲酸貯於小磁皿中，加數滴不極濃之硝酸在水蒸釜上蒸乾。再加數滴氨即生極強之紫色。

脲酸係一種正常之新陳代謝物。嘌呤(Purine 或名脲酸母質)之化學研究 Bamberger-Fischer, Behrend-Roosen, W. Traube 諸氏之脲酸合成法。腺腺素(Adenin), 海鳥尿素(Guanin), 咖啡鹼(Coffein)及其與脲酸之關係。

五 脲類

(甲) 乙脲⁽¹⁾

(1) Dumas, A. 64, 332 (1847); Buckton u. W. Hofmann, A. 100, 131 & 1 (1856).

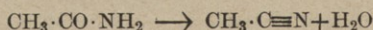
在一小乾燒瓶中貯以 20 克磷酐，另加 12 克($\frac{1}{2}$ 克分子)乾乙醯胺，經搖盪和透，將瓶口連接一向下傾斜之短冷凝器，用不過大之有光焰將混合物小心灼熱，乃生沫泡及膨脹現像引起反應。數分鐘後施以較強之灼熱乃將乙腈(Acetonitril) 餾集於受器(試管)中。餾集物加和半容量水，復以固態碳酸鉀徐徐加入，至其在液底成一不溶解物層爲止。用滴液漏斗(具短漏斗柄者)使各分離，再貯入分餾瓶執行分級精餾而得純淨之乙腈，求達完全除水之目的更宜取少量磷酐灌入分餾瓶共同蒸餾。沸點 82° 。製獲量約 6 克。

(乙) 苳腈

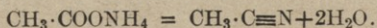
在一具有安許刺氏分餾管之圓燒瓶($\frac{1}{2}$ 升)上裝備一迴流冷凝器及一滴液漏斗，取 30 克氰化鈉貯入瓶內，加 35 立釐米熱水使其溶解；另以 50 立釐米酒精加入是項溶液和透，於是乃自滴液漏斗以 63 克($\frac{1}{2}$ 克分子)純一氯甲苯在 10 分鐘之時期間徐徐注和。經 3 小時之煮理，待冷後，在小吸濾漏斗上執行強吸濾處理，於是又取一沸騰毛細管栓於吸引瓶口，施以真空蒸餾將酒精蒸去(液溫度 $40-50^{\circ}$)，然後將蒸剩之液體灌入小分液漏斗使苳腈(又名苳乙腈 Benzyleyanid)與食鹽溶液相分離。經用一小條氯化鈣執行短時之乾燥處理後，乃用克賴生氏燒瓶施以真空蒸餾。沸點 $105-109^{\circ}/12$ 毫米。完全純淨物質之沸點在 $232^{\circ}/760$ 毫米。製獲量約 45 克。如將前及後餾過物再經一次複蒸餾處理，更能增高製獲量。

用以製造苳乙酸(第 140 頁)及苳硝基甲烷(〔陸〕，八，第 250 頁)。

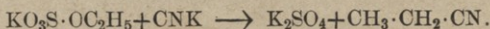
以腓胺類與一吸水劑 (P_2O_5, P_2S_5, PCl_5) 相和灼理, 即能失去水分轉化為腓, 例如



按前述實習方法得由一酸類之銨鹽除離其水分而製成腓胺類, 故又可直接自銨鹽應用強有力之吸水劑例如醋酸銨及 P_2O_5 相和灼理, 僅需一次之工作而製成腓類:



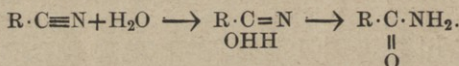
此外又可按考而貝氏 (Kolbe) 法, 取碘化氫 (或溴化物及氯化物) 與氰化鹼金物相和灼理以製腓類 (例如苜腓), 或則亦可取硫酸氫乙酯鹽 (或名乙基硫酸鹽 Äthylschwefelsäure Salz) 與氰化鉀執行乾蒸餾製造之:



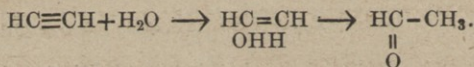
關於由重氮化合物 (Diazoverbindungen) 合成芳香族腓類之方法另行詳述於後 (第 285 頁)。

低級腓類係無色液體, 高級者則係結晶狀物體, 分子量愈高則其溶解於水性愈弱。

乙腓對於電解質具有高強之離解性, 即謂各種鹽類, 酸類, 鹽基類溶於乙腓之溶液, 其傳導電流之能力, 遠較佳於酒精, 醚, 三氯甲烷等溶液 (Walden)。腓類之反應作用, 係由其碳及氮素間之三重鍵所致, 由是乃得產生多種加成反應。故如以腓類與水相和灼至 180° (封管中), 或在低溫度當有酸類或鹼金物存在時, 即能加合一分子水而反化為腓胺類:



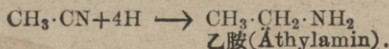
是項反應與乙炔 (Acetylen) 轉化為乙醛之原理相同:



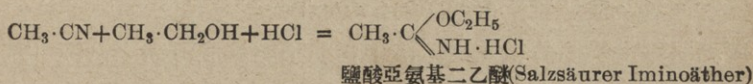
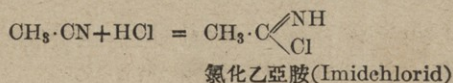
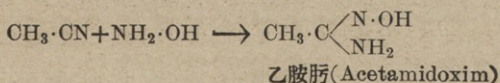
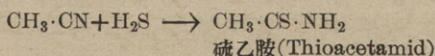
在此兩種情形中, 其中間產物“醇體” (Enolform) 極不穩定, 然仍有其煙基衍生物之存在, 所謂亞氨基醚 (Iminoäther) 者。

胺受強鹼化處理, 加弱稀硫酸或強鹼金溶液處理, 自然分解為羧酸及 NH_3 , 因此即能利用是種鹼化劑使腓直接化成酸類。本項反應之實施觀後第 140 頁。

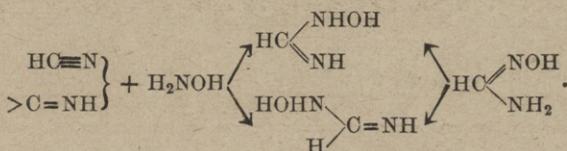
試以初生氫素 (例如由鋅及硫酸或由鈉及酒精) 與腓類相處理, 則能加合 4H 原子化為第一胺類 (門狄烏斯氏 Mendius 反應):



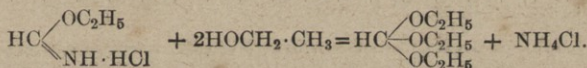
其他稍較不重要，然又極普通之反應，茲僅舉次列數方程式表演之：



青酸在其多種反應中之性態，有類乎甲酸之腈 $\text{H} \cdot \text{CN}$ 。多種事實，尤以其與異脒基類(脒類 Isonitrile) $>\text{C}=\text{NR}$ 具強大之化學及藥物學類似性，則又須另具一種構造式，蓋係一種具二價碳素之煙亞胺(Carbimin) $>\text{C}=\text{NH}$ 也。凡諸脒類所具之加合反應，其亦能通用於青酸者，均能由於此第二種構造式演釋之。在脒式中之加合位置係在碳及氮素間之三重鍵上，至於“次甲基式”(Methylenform) 中則係結著於二價碳原子之兩個游離價上，例如：

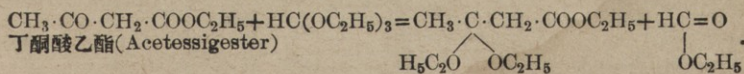


在製造實習上具有價值之物質是為鹽酸亞氨基甲乙醚 (Salzsäure Formiminoäther) $\text{HC} \begin{array}{l} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{NHH} \cdot \text{Cl} \end{array}$ ，此物係取乾燥氯化氫氣通入一由分子當量無水青酸及乙醇溶於純醚之溶液中所得，為美麗無色結晶體。此鹽在冷卻靜置時受醇之接觸能徐徐分解為正甲酸酯 (Orthoameisensäureester) 及氯化銨：



此種正甲酸酯之合成法，殊較其自三氯甲烷及乙醇鈉之製法簡便優妥。

正甲酸酯用以執行脒基之乙醚基取代處理 (Acetalisierung)。例如：



六 使腈鹼化成酸類 苯乙酸⁽¹⁾

取 40 克 ($\frac{1}{3}$ 克分子) 苕腈貯於一約容 $\frac{1}{2}$ 坩之圓燒瓶中，另取 50 立釐米濃硫酸與 30 立釐米水配成之混合液加入，瓶口栓一溢昇管，坐於巴百氏漏斗中灼熱，至能察見有小蒸汽泡之產生即已引起反應，乃立即自行煮沸并強劇增多白色蒸汽之噴激。至是靜待冷卻，加以雙倍容量之水，靜置片時將結晶分泌之苯乙酸 (Phenyllessigsäure) 吸濾集獲。取製獲物少許投入碱溶液中，如不能溶成澄清之溶液 (苯乙醯胺 Phenylacetamid)，乃宜將全部粗製品悉溶解於碱溶液，濾過，再以硫酸加入濾過液使苯乙酸重行析出。苯乙酸可以直接由於頗鉅量熱水，或待乾後由石油醚中執行複結晶處理。以其熔點頗低 (76°) 故最初分泌之物體往往呈油狀。求得精純之物品亦可用灣刀形瓶施行真空蒸餾處理。⁽²⁾

製獲量約計 34—38 克，又可自第一次硫酸母液用醚抽出法，更能稍稍增多之。

以鹼化之反應至為強劇，必有苕腈之蒸發，防免之道可取苕腈 (40 克) 溶解於一種由水、濃硫酸及冰醋酸各 40 立釐米配成之混合液中，在迴流冷凝器下煮理 45 分鐘。待冷將其傾注於水中。

如執行緩和之處理法 (3 克苕腈溶於 8 立釐米濃硫酸，經六小時後傾注於 50 立釐米水中) 則其鹼化作用大部分僅祇能化為醯胺。如何能將所長成之苯乙酸相分離？苯乙醯胺，沸點 155° 。

(1) Staedel, B. **19**, 1951 (1886).

(2) Adams u. Thal, Organic Synthese II, 1922, S. 64.

腓之鹼化法殊不一律，大多需要強有力之鹼化劑如強酸或強鹼金溶液。往往又每需經繁複之處理者。例如可以利用容易產生之硫化氫之加成物，硫胺類 (Thiamid) (第139頁)，然後使其生極簡易之鹼化作用。再則如以氯化氫氣通入腓之熱酒精溶液中，又極易於製成該酸類之酯。由是乃生亞氨基酯 (Íminoester)，其 NH 基至易生加水分解作用而受 O 之取代。參觀後第 247 頁所舉之例。

七 酯

(甲) 由乙酸及乙醇製造乙酸乙酯⁽¹⁾

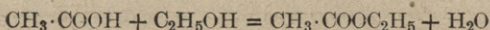
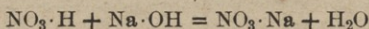
取一約容 $\frac{1}{2}$ 呎之燒瓶，瓶口栓一穿有兩孔之軟木塞，一孔插一滴液漏斗，另一孔中則插一銜接管又與一斜傾向下之長冷凝器相連接。瓶中貯以 50 立釐米乙酸及 50 立釐米濃硫酸，在油蒸釜上灼至 140° ，既已達到此度乃自滴液漏斗徐徐以由 400 立釐米乙醇及 400 立釐米冰醋酸配成之混合液注入，注和之速率，宜按所生乙酸乙酯 (Essigsäureäthylester) 之餾過度而定。餾集物中每雜有帶同餾過之乙酸，除離之法宜將餾過物貯於不栓閉之瓶中，加以不過稀之碱溶液經搖盪，至上部液層不復使青色石蕊試紙變呈紅色為度。於是貯入分液漏斗將兩液層各自分離，集獲之上部液體濾經乾褶襪濾紙，再用一種由 100 克氯化鈣溶於 100 克水之溶液加和振盪將酒精除去。所生兩液層再用分液漏斗分離，集獲之上部液用粒狀氯化鈣吸乾，更在水蒸釜上執行精餾處理。沸點 78° 。製獲量計為理論計算之 80—85%。用製丁酮酸乙酯及戊二酮 ([陸]，五及六，第 244, 246 頁)。

苯甲酸乙酯 (又名安息酸乙酯 Benzoessäureäthylester) 亦得用同樣方法製造之，按法取 30 克安息酸溶於 100 立釐米純酒精，加 3 立釐

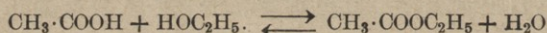
(1) Bl. 33, 350 (1880).

米濃硫酸，在迴流冷凝器下經 4 小時之煮理，將主要量之酒精餾去，繼加 300 立釐米水及用醚執行抽出處理。醚用鹼溶液除去酸性之後，復加 Na_2SO_4 靜置過夜使其乾燥，然後將醚蒸去及將蒸剩物施以蒸餾處理。沸點 212° 。製獲量 30 克。

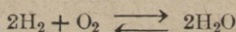
由酸類及醇產生酯類之反應，形式上殊與由酸及金屬氫氧化物化成鹽類之原理相同：



然如按其速率及復分解度言之，則此兩項反應之經過實又完全不同。當一種酸類受當量具適合強度之鹽基類相處理，實際上能完全及立即轉化成鹽(中和)，是即鹼定量法及酸定量法(Alkalimetrie, Acidimetrie)之基礎，至於由當分子量酸及醇則絕不能得理論計算之酯產生量，最多能生一定的最高酯量，然終必較低於理論量，無論經如何久長之繼續反應時間，亦不復能再使尚未復分解之酸與未變化之醇超出是項界限繼行酯化矣。例如取當量乙酸及乙醇在封閉系中，使其互相發生作用，則僅各有三分之二加入反應，決不復能使最後三分之一之乙酸及乙醇繼續發生復分解。按此可知最高之酯製獲量僅得達三分之二即為理論應得之 66.7%。上項反應所以生不同的量作用之原理，蓋因酯化作用係一種“可逆性反應”(umkehrbare Reaktion)，即謂在方程式右方之反應物(酯及水)又能向相逆的方向互起作用所致：



嚴格言之一切化學反應實皆屬於可逆性。假如相逆之反應並無可測量性部分之存在，其總復分解作用實際上單向一方進行者，則可忽置其可逆性。例如水自其元素合成之反應，即屬於此。然有一點須加注意，蓋至 $+2000^\circ$ 則已生明顯的逆向反應，自行分解，乃須應用次列之方程式：



觀此可知溫度與反應之關係，普通凡諸反應進行方向之需收受能者(收熱性 endothermische)，能由溫度增高以輔助之，而其相反者(放熱性 exothermische)則以降低溫度為宜。

按上述可逆性反應之簡單性格描寫，乃可對於酯化作用何以具一反應限度之問題解釋如次。當酸與醇互相反應產生酯及水為其反應物時，同時亦即生相當的向反對方向進行之反應(酯+水=酸+醇)。終乃達到一點，蓋為由於酸及醇化合所成之酯分子數，適與酯及水分解為酸及醇之分子數成相等度。於是此兩種反應乃成一平衡，而反應系乃

呈類似靜止狀。是項靜止狀實係一種錯覺，在該時間單位中實有同數酯分子之長成及毀滅。按上述考慮之基礎，如若使是項反應自始即已從對方相逆進行，即謂有當分子量酯及水生復分解作用，則確能使其達到平衡度。鹼化反應受相逆進行之酯化作用，各按條件亦能遲速不同達到靜止度，至適有 33 $\frac{1}{3}$ % 酯之鹼化時即生靜止現象。本項平衡——賴此更得對於其他多種反應獲得敏銳之實驗檢查——故實係自兩方並進達到同高度之復分解所致。

按以前曾經講過之事實（第 3 頁），得知一種二分子性反應之速率與反應物質之積，其可用克分子表演之濃度，成正比例，於是乃得次列之簡單關係：

$$v = C_S \cdot C_A \cdot k; \quad v' = C_E \cdot C_W \cdot k'$$

在是項方程式中之 v 為酯化反應之速率， v' 為鹼化反應之速率。 C_S, C_A, C_E, C_W 為四種加入反應物質之濃度， k 及 k' 為兩種反應速率之常數。平衡狀態之特徵為向兩方進行之復分解均具同分子數，即謂雙方均具同速度：

$$v = v'$$

按此則

$$C_S \cdot C_A \cdot k = C_E \cdot C_W \cdot k',$$

或

$$\frac{C_S \cdot C_A}{C_E \cdot C_W} = \frac{k'}{k} = K$$

按此即謂在平衡中所含濃度之積適與反應常數成反比例。其商 $\frac{k'}{k}$ ，即平衡常數，普通皆以 K 代表之。

如能知此種重要數之價值，按下述方法可以測定者，則雖不按照以前工作法之應用當分子量反應參加質，即謂同克分子性濃度，亦即能簡單計算一種平衡反應在復分解時之實際度數矣。

既已明瞭該項平衡之位置，則對於 K 之計算並不困難。在本種平衡中計含各 $\frac{1}{2}$ 克分子酸及醇，及各 $\frac{3}{4}$ 克分子酯及水。故

$$K = \frac{\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2}}{\frac{3}{4} \cdot \frac{3}{4}} = \frac{1}{4}.$$

於是可以用不按化學量比例配合之冰醋酸及酒精，例如應用 1:2 克分子之比，以測視其是否及究能與酯化作用發生若何程度之影響。試以 x 作為在平衡中存在之酯量（克分子量），則 $C_E = x$ ，而同時既必有同分子數水之產生，故 C_W 亦 $= x$ 。酸之濃度於是乃 $1 - x$ ，醇之濃度則 $= 2 - x$ ，故：

$$\frac{(1-x) \cdot (2-x)}{x \cdot x} = \frac{1}{4}.$$

由是計算之則得 $x = 0.85$ 。按此即謂平衡中復分解之度數，受醇（或冰醋酸）濃度之增高而增至 85%。由於是項平衡實際位置之能受影響性，乃得獲非常廣大之應用。

茲就此處試將次列各問題解答之：

如以 3 克分子酒精與 1 克分子乙酸發生作用計能產生若干酯量？如用 30 克乙酸及 50 克酒精計能產生若干酯量？欲使乙化成 75% 酯，究須應用何種乙酸及酒精之分量比例？

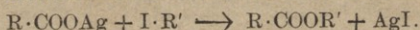
一切反應其完全單向一方面進行者，可以應用化學量比例而計算製獲物之理論應得量，至於具有平衡性之複分解則須按上述平衡常數之原則，由分析方法測定之。在本種範例中欲執行此種測定法，殊無若何困難之存在；祇須將平衡中乙酸濃度經滴定法測定，即可計算製獲品之應得量。

硫酸之關係。 試以乙酸及酒精相和灼理不加硫酸，則雖經久長之處理並不發生可注意之複分解。必須注加硫酸——或亦可通導氯化氫氣以相替代——反應始能納入正軌，其原理，比較上最為可靠者，係由硫酸（與醋酸）產生一種不穩定之加成物，此物與酒精能生遠較該需生酯化作用酸類之本體，更迅速之化合成酯所致。而同時又同樣生促進鹼化之作用，故其平衡仍屬相等，與未加硫酸一樣，例如取各該成分在封管中經高溫度之灼熱相同。故接觸劑（硫酸）之影響僅能增進反應之速率，而並不能更變平衡之位置。此種重要規例適用於一切接觸性增速之反應中。

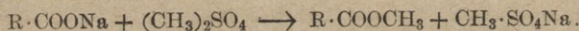
由於事實所指示者，為酸類之接觸作用與其強度成正比例，而其強度則係由其分離度（Dissoziationsgrad）為標準。此點可用相反的方法將其測定，按法宜取一種酯類（普通用乙酸甲酯 Essigsäuremethylester）在水溶液中和加酸類而測量其鹼化之速率。

本節簡單敘述之理論基礎，實為凡諸不僅以有機化學視為一種烹調術者，所必須注意及理解者也。

其他製酯法。 由於酸類之銀鹽與碘化烴相處理特別容易產生相當之酯：



再如取鹼金鹽類與硫酸二烴酯（Dialkylsulfat）相處理亦能達到目的。然普通僅有一個烴基加入反應，計如次列方程式：



須至高溫度方能使烴基硫酸鹽中之烴基亦能利用以產生酯化作用，更有一種由鹵氯類或酸酐類及醇類產生酯類之方法，在實習製造中頗有應用價值，宜加以注意及記憶。

如遇一種難轉化性酸類欲使其化成酯類，最佳宜用優美及大多進行極為順利之重氮甲烷法（後第 266 頁）。

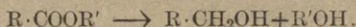
低級酯類均係無色，具舒適，類似菓嗅之液體，高級以及芳香族酸類之酯則多屬結晶狀物體。具低分子性烴基之酯（ $\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$ ）其沸點較其原來酸類為低：

$\text{CH}_3 \cdot \text{COOCH}_3$	沸點	57°
$\text{CH}_3 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	„	78°
$\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$	„	118°

最可注意者則爲甲酯之熔點大多較高於同類之乙酯；最簡單之範例如乙二酸二甲酯（又名草酸二甲酯 Oxalsäuredimethylester）係固態物（熔點 54° ）而其乙酯則反係液態物。

酯類每多各按需要製造之，在工業上用作溶劑，香料，菓汁之香精等。然其最主要之關係，則在於能藉以使羧基生轉化作用。賴此乃可使煙氧基股（Alkoxygruppe）與氮，及多數最少尚具有一個氮原子之氮衍生物（第一及第二胺，羟氨 Hydroxylamin，胂），受 $-N < \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}$ 基之取代。按此乃可製成醯胺類，且更較重要者如羧酸之醯肼（Hydrazide）類，此即庫而丟氏崩解處理之原料也（〔貳〕八第 153 頁）。此外尚有範圍廣大之酯縮合作用（Esterkondensation）殊亦具注意之價值。

羧酸酯類受金屬鈉（及少量酒精）之強還原，能製成所屬之第一醇類（Bouveault）：



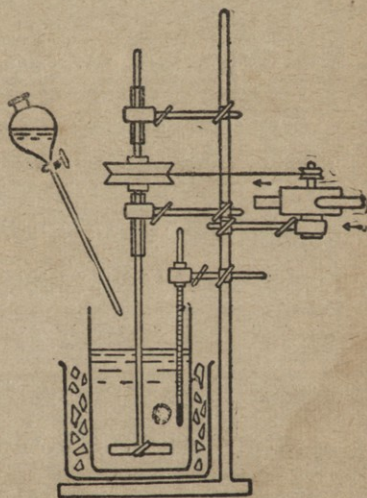
最後更有一種應用，則爲當淨提一種酸類時，每先將其製爲酯類，蓋以大多數酯類——往往與酸不同——能在真空中安易蒸餾故也。由於所得純酯經鹼化處理乃得純淨之酸。

酯類之鹼化得用鐵物酸或鹼金物之水溶液經久時之灼熱而達到目的。觀後脂肪鹼化法（第 148 頁）。一種作用特別迅速之鹼化劑是爲氫氧化鉀之酒精性溶液。

(乙) 亞硝酸異戊酯⁽¹⁾ (Iso-amylnitrit)

取 44 克戊醇（0.5 克分子）與 37 克工業亞硝酸鈉及 70 立釐米水配成溶液相和，貯於一承濾液杯中，經機械攪調冷至 0° （外用冰及少許生鹽包圍）。

由於一滴液漏斗徐徐以 44 立釐米濃鹽酸（D. 1.18）滴入此始終旋動之混合液中（第 48 圖），溫度不宜超過 $+5^{\circ}$ 。注加完畢後灌入分液漏斗再加 200 立釐米水施以強劇振

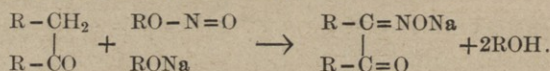


第 48 圖

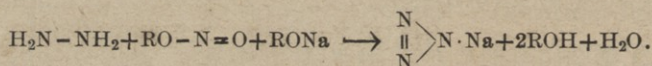
(1) Witt, B. 19, 915 (1886).

盪，將水溶液洩去，用稀鹼溶液及水洗滌數次。待液層澄清分離後乃將反應物體貯入小三角瓶用少量氯化鈣乾燥之。於是再在真空中當 50—60 毫米壓度（觀前第 27 頁）併將受器經優良冷卻蒸餾之。主要物體約於 30° 呈黃色油狀餾過。製獲量計為理論之 75%。

亞硝酸酯之特殊性在其所具極強之長成及鹼化速率。受噴物酸之接觸能在一瞬間立即分解，因此在製造時務必加以注意，切勿宜有任何超量鹽酸之存在。由於是項性質，故凡遇欲在有機溶劑中使亞硝酸游離，皆宜應用亞硝酸酯（Alkyl nitrite）以代亞硝酸鹽（以其不溶於有機溶劑）。例如於使 N_2O_3 加著於成油氣族，製造固態重氮鹽（Diazoniumsalz）（第 277 頁），使 HNO_2 與酮類相處理產生異亞硝基酮類（Isonitrosoketone）。是項合成法往往有按丁酮酸乙酯合成法之情形，應用酮，亞硝酸酯及醇鈉相處理製造者，乃得異亞硝基酮之鈉鹽（參閱第 253 頁）。



再如用脍與亞硝酸酯以製三氮化鈉（Natriumazid）之優美合成法，其進行之原理實亦相同（Stollé）：



以亞硝酸異戊酯於其解化後所生戊醇具甚高之沸點（136°），對於除離易生阻擾，故多有改取亞硝酸乙酯（Äthylnitrit）以相替代者。

亞硝酸乙酯：先按同上所述方法配成亞硝酸鈉溶液，加 60 立釐米酒精，貯入一曾用冰冷卻之分餾瓶中，經振盪徐徐以 42 立釐米濃鹽酸滴入。瓶連接一效率優良之冷凝器，此器又接着一浸於冷混劑中之受器（吸濾瓶）。冷凝器中最佳宜灌以冰水。既將鹽酸加入後，乃可將瓶浸入一貯有溫水（先 25°，後 40°）之磁皿，使所生亞硝酸乙酯餾過。製成物用鍋灰經短時之乾燥處理，即已達普通適用之純度，且以其具強大揮發性（沸點 17°）最佳宜於製成後速即應用之。

試驗：取亞硝酸戊酯或乙酯數滴與稀碘化鉀溶液相和振盪。不宜產生褐色色彩。加一滴稀鹽酸在極短時期間即生強烈之碘分泌作用。

(丙) 硝酸乙酯⁽¹⁾

取 250 立釐米濃硝酸(D. 1.4)與 30 克硝酸尿素相和煮沸。待冷將溶液之半量注於一具有頂管及接着一中號冷凝器之曲頸甌中，甌內又貯有 30 克硝酸鈉及 150 立釐米酒精。置於沙蒸盤上小心灼熱。約計將甌內物體三分之一蒸去後，乃再取先前剩餘之半量煮過硝酸加 100 立釐米酒精自一滴液漏斗，由曲頸甌頂管徐徐滴入甌中。本項手續須一氣執行，酒精及硝酸之混合液不宜受久時之擱置。既已完全注和，復將甌內液體約蒸去 50—100 立釐米之譜，乃可停止灼熱，將餾過之硝酸乙酯(Athylnitrat)注入分液漏斗用水兩次及稀鹼溶液一次，終再用水洗滌一次，將雜和之酒精洗去(硝酸乙酯較重於水!)。在氯化鈣上乾燥後，復在水蒸釜上蒸餾一次乃得精純之硝酸酯。蒸餾時宜將燒瓶直接浸入水蒸釜中，沸點 86°。工作時宜戴保護眼鏡!

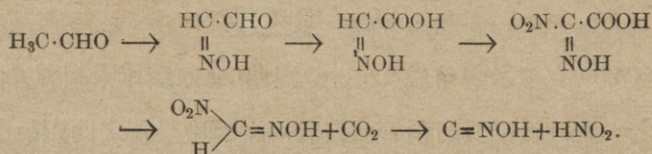
硝酸乙酯將來用以製造苯硝基甲烷([陸]八第 250 頁)。

硝酸乙酯受迅速之灼熱即行分解，例如在火焰中且生爆發狀；與硝基甘油(Nitroglycerin)屬於同一種物質族。因此於工作時須加小心。乙醇按上述處理條件受純硝酸之侵感並不發生氧化而僅生酯化作用。然祇須有至微量亞硝酸之存在則又能生氧化反應。由亞硝酸所生之一氧化氮受硝酸之侵感能速即氧化為 NO₂，其氧化作用開始頗為微弱，然能繼續擴大，更由所生反應熱之促感乃連續增進其速率，最後乃成一劇烈，爆發狀之反應現象。本類反應，其由於中間產物繼續促進其速率者名之曰“自動接觸作用”(或自觸作用 Autokatalyse)。

乙醇之第一步氧化物為乙醛(Acetaldehyd)而其最後一種重要氧化物則為雷酸(Knallsäure)，然此酸僅得產生於有銀或汞游子存在時。與銀或汞游子能化合成具耐

(1) Lossen, A. Suppl. 6, 220 (1868).

受硝酸侵感性之雷酸鹽 (Fulminate), 其構造宜視為一種類似二氧化汞之同極性結合體而非電解質性之結合體。雷酸之長成係由於甲基受相鄰近醛之羰基所介紹之反應能力所致, 藉此乃使亞硝酸得一侵感點。其逐步遞進之趨勢得以次列各公式表演之:



在本項情形中亞硝酸與酒精之作用, 與三氯甲烷, 三碘甲烷產生時之鹵素具相類似之原理。

(丁) 脂或植物油類之鹼化法

任取何種脂肪或油 600 克 (約 $\frac{2}{3}$ 克分子) 用 600 立釐米約具 5 規定之氫氧化鈉溶液執行鹼化處理:

取氫氧化鈉溶液 100 立釐米及水 100 立釐米先行溫熱, 將脂傾入, 經一小時後再加 150 立釐米氫氧化鈉溶液。又經 1 小時再取氫氧化鈉溶液及水各 200 立釐米加入。處理時宜常常攪動, 僅灼至弱沸煮度。更經 4 小時又將剩餘之氫氧化鈉溶液注加; 如有需要又可按先前蒸去之水量以新鮮水補充之。又經 1 小時再加 $\frac{1}{2}$ 呎水繼續煮理, 至其成一勻和之物體 (約 2—3 小時) 為止。至是經強劇之攪調加以 3—4 呎熱水, 乃成一濃厚透明之膠。最後當沸熱度加以 200 克食鹽, 靜置過夜使生鹽析作用。

因工作時易生極強沫泡, 故宜於大搪磁桶中執行之。

至明晨將已冷卻凝固之皂塊取出, 將其底部沾附之液體洗去。可用細鐵絲將其切成小塊, 經一星期之靜置使其乾燥。

高級脂酸類之鈉鹽難溶於冷水而易溶於熱水。取小塊皂投入貯有

適量沸水之燒杯中溶解成液，又使其冷卻即成硬膠體。

求得純淨之皂可取所製粗皂 20—30 克溶於沸水，趁熱執行鹽析處理，重行冷卻凝固，即可將粗皂中包含之微量鹼金物除去。然以石蕊及黃薑試紙測試之仍呈鹼性反應。完全純淨之皂其加水分解作用並不若是強大，其 OH 游子濃度僅足以使酚酞試藥生色彩反應。

游離脂酸之製法：約取 150 克粗製之濕皂和水 1 呎灼至近沸點度，經攪調加以 2 規定硫酸，至用剛哥紅試紙測驗呈明顯的酸性反應，而脂酸混合物已自分泌為油狀物體浮集液面為止。如該項皂係用固態脂類所製成者，則經靜置待冷其游離之脂酸即自凝固，將凝固之塊取出，貯入一蓄有少量水之燒杯中，在水蒸釜上重行熔融，再將又自凝固之酸在真空中執行蒸餾處理提淨。沸點 12 毫米 220—225°。

如取油類執行鹼化處理則所得皂質地較軟，且於製游離脂酸時僅得一部分結晶形酸（何故？）。按此乃宜用醚收溶然後按照尋常方法繼續操作。

甘油 (Glycerin 又名丙三醇)：甘油含存於褐色鹼化液中，先用鹽酸執行精準之中和處理（用剛哥紅試紙測驗！），次用動物炭相和振盪，經褶襉濾紙將析出之脂酸類除離，⁽¹⁾然後按前編溶劑之蒸離法節所述器械（第 25 圖）執行真空蒸發處理。如蒸餾至有食鹽之分泌時，以其每生阻礙毛細管效率之弊及求節省時間起見，又宜改在水蒸釜上繼續蒸理。蒸得極濃之液體經吸濾使分泌之食鹽分離，用酒精稍稍洗滌，將濾集液（仍在真空燒瓶中）蒸理使與水完全分離。蒸剩物用 150 立釐米

(1) 應用動物炭執行澄清處理之手續往往可以省去。

酒精浸理，在小吸濾漏斗上濾過，再以 50 立釐米酒精沖洗。濾集之酒精溶液在水蒸釜上蒸理，愈濃愈佳，蒸剩物用微量酒精洗入一克賴生燒瓶在真空度先將酒精，次水，最後使甘油各自分別餾過。主要物質集獲於 180—195° 13 毫米間。製獲量約計 35 克。

求得完全純淨及不含水之甘油，必須重覆蒸餾數次。

(戊) 由亞麻油製造硬亞麻油酸法⁽¹⁾

取 100 克未經漂白之亞麻油 (Leinöl) 與一由 35 克苛性鉀溶於 150 立釐米甲醇之溶液，貯於一裝有向下傾斜冷凝器之燒瓶中煮理，使生鹼化作用。待大量醇餾去——取少許瓶內物溶解於水，必須成完全澄清之溶解狀——乃加 200 立釐米硫酸 (20% 強度者) 使皂混液分解，再將游離之硬亞麻油酸 (Linolensäure) 溶收於醚中。待用灼過之硫酸鈉將醚溶液吸乾後，將溶劑蒸去然後以蒸剩物在真空中執行蒸餾處理。在 12 毫米壓力下約能使硬亞麻油酸悉於 215 及 230° 餾過。製獲量 70—85 克。

六溴化硬亞麻油酸 (Linolensäure-hexabromid). 無庸顧慮析出之結晶狀脂酸，可將餾集之硬亞麻油酸 75 克溶於 150 立釐米冰醋酸中，用冰冷卻及經旋攪徐徐自一滴管以溴素滴入，至生不褪之橙色，有超量鹵素之存在為止。約計需要 30 立釐米 = 90 克溴。所生六溴化物及析出之飽和脂酸類混雜成一種硬性粥狀物，經 6 小時之靜置於室內溫度下，乃用一中號磁吸濾漏斗施以微低壓力使與母液之主體相濾離，是項工作每須多個小時之久。至是將濾集之黏性物貯入一圓燒瓶中，注澆

(1) Edmann u. Bedford, Ber. 42, 1324 (1909). 又觀 A. 464, 214 (1928).

200 立釐米冰醋酸，用一端壓扁之玻箸經不息的調攪灼至弱沸煮度，至黏性消滅及六溴化物結成晶體狀沉集爲止；僅須數分鐘即能達到是項目的。待冷施以強吸濾，併用乙酸乙酯洗滌至物質呈無色狀爲度。物質至此業已具足供繼續操作之純淨度，及熔於 178° 。製獲量 20—25 克。

六溴化物之除溴處理。取 25 克磨成精粉狀之物質與 250 立釐米酒精調成一懸濁液。在水蒸釜上微微溫熱及施以強有力之振盪，以 50 克鋅末一次加入。如反應開始發生劇烈現象，須立即用先已準備之冰水冷卻之，然又不宜將反應完全壓止。終在迴流冷凝器下經一小時之灼熱，乃將剩餘之鋅末經吸濾除去，用酒精洗滌兩次，在水蒸釜上將主量之酒精蒸去，至酒精約已完全蒸盡，待冷，貯於一分液漏斗中，以 200 立釐米具 20% 強度之硫酸加入。經重覆之醚抽出處理乃將硬亞麻油酸析出；然以除溴處理時能有一部分酯之長成，故又宜用一由 5 克苛性鉀溶於 25 立釐米甲醇之溶液注和於未乾燥之醚溶液中。使生鹼化作用，再在水蒸釜上將醚及醇蒸去。蒸剩物對於酚酞試藥必須呈鹼性，又加以 20% 強度之硫酸及再施以醚抽出處理。用氯化鈣吸乾之醚溶液，於溶劑蒸去後，剩餘一約呈無色狀及極爲純淨之硬亞麻油酸，其製獲量殊與理論計算量相差無幾。如再在優妥之真空中蒸餾更能得完全純淨之酸。沸點 197° 當 4 毫米壓力。

製獲之硬亞麻油酸用作接觸加氫處理之原料。觀第 376 頁。

亞麻油係所謂“乾性油類” (trocknenden Öle) 中之最主要者。是類油皆含強不飽和性之酸類，尤其爲硬亞麻油酸 $C_{17}H_{29} \cdot CO_2H$ 及亞麻油酸 (Linolsäure) $C_{17}H_{31}CO_2H$ ，因其具有共軛二重鍵系，故能直接與空氣中氧素加合成固態之過氧化物及其轉化物。油酸 (Ölsäure) 之成分則並不具是種作用。例如橄欖油及胡麻油 (Olivenöl

u. Sesamöl) 則不能“自行乾燥”。亞麻油在油繪術中用作黏接劑及用以製造假漆。

油脂中所含碳素二重鍵數係以“碘值”(Jodzahl)爲其量的表現標準；所謂碘值者，係指每 100 克一種油脂所生化學性結合之克碘量。最近對於有機化合物中二重鍵數之測定，普通多係應用過氧化氫苯甲醯（即過苯甲酸觀前第 113 頁）。

碘值之檢定。 取 2.5 克純碘及 3 克氯化汞各溶於 50 立釐米純酒精中，然後將澄清之溶液注和。經 12 小時之靜置，取 10 立釐米是項試料用 1/10 規定碘代碳酸鈉溶液及經加 10 立釐米具 10% 濃度之 KI 溶液測定其碘滴定量。

秤取 0.5—0.7 克需受檢驗之脂貯於一容 500 立釐米乾燥三角瓶中，加 15 立釐米三氯甲烷使其溶解；乃以 25 立釐米業已滴定之碘溶液注入。如於片時後溶液之色彩呈淺褐色，宜再添加 10 立釐米碘溶液。經 4 小時之靜置色彩仍須呈深褐色。於是加以 20 立釐米具 10% 濃度之 KI 溶液，然後按照前述方法滴定液中尚存之碘素。乃可按碘值之定義將碘值算出。試檢定豚脂，或橄欖油或亞麻油之碘值。

油脂鹼化值(Verseifungszahl)⁽¹⁾之檢定，可取 0.5—1 克物質與 10 立釐米 1/2 規定酒精性 KOH 相和，在迴流冷凝器下經 1/2 小時之煮理，乃用規定 HCl 及用酚酞試藥滴定未化合之鹼金物量。

本法應用極廣，蓋藉此可以檢定在酯類中所結合酸類之當量故也。酯當量 (Ester-Äquivalentgewicht) = $\frac{a \cdot 1000}{b}$ ，a = 秤取物質之克量，b = 所消耗 1 規定鹼金液之立釐米數。

八 使羧酸類崩解成次低級之胺類

(甲) 霍夫門氏反應。由乙醯胺製造甲胺⁽²⁾

在一計容 $\frac{1}{2}$ 呎之燒瓶中貯以 30 克 (0.5 克分子) 乙醯胺及 80 克 = 26 立釐米溴，用冰水妥行冷卻徐徐以一由 50 克苛性鉀溶於 350 立釐米水之溶液注和，至最初之褐紅色變呈淡黃色爲度，達到此項變色度已需前配苛性鉀溶液之大部分。於是將其貯入滴液漏斗，逼成不斷的液線，在數分鐘內注和於一由 80 克苛性鉀溶於 150 立釐米水之溶液中，此液貯於一具 1 呎容量之燒瓶內溫至 70—75°。繼續保持於此種溫度，

(1) 係指每 1 克油脂所消耗之毫克 KOH 數。

(2) B. 15, 762 (1882); B. 17, 1406 u. 1920 (1884).

至反應混合物變呈無色狀 ($\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ 小時), 乃可用水蒸汽蒸餾法使長成之甲胺 (Methylamin) 餾過。冷凝管尾接連一向下傾灣之受接管, 約插至受器內所貯液體面下約 1 釐米深度 (100 立釐米約具 5 規定度之鹽酸溶液⁽¹⁾)。至冷凝器中之凝集物不復呈鹼性反應, 乃可將受器中集獲物貯入磁皿, 在水蒸釜上完全蒸乾。再置入真空乾燥器靜置過夜, 使最後之水分悉行除離, 於是將此完全乾燥之鹽加和純酒精煮理; 礫砂並不溶解。濾過澄清之液體蒸濃至甚小容量, 待冷即生甲基氯化銨 (氫氯化甲胺 Methylammoniumchlorid) 結晶作用。吸濾集獲, 用微量酒精洗淨, 在乾燥器中乾燥之。製獲量 15—20 克。

試將所製物執行異氰基反應 (第 167 頁) 及試與亞硝酸鹽少許在適呈酸性之水溶液中溫熱, 測驗其性態。

(乙) 庫而丟氏反應。氰酸苯酯。

苯甲醯肼 (Benzhydrazid):⁽²⁾ 取 24 克苯甲酸乙酯 = $\frac{3}{20}$ 克分子 (第 141 頁) 與 9 克水化肼 (Hydrazinhydrat)⁽³⁾ 相和, 在水蒸釜上及迴流冷凝器下經 6 小時之蒸理。待冷所生固態結晶餅經片時靜置, 施行極強之吸濾, 復用具水冷度之甲醇沖洗。如所得製獲量過於微少, 宜再將濾集液重行蒸濃, 以求復生結晶作用。

所得粗製品 (16—18 克) 對於繼續處理已具足夠之純度。欲得極純之物品, 可取粗製獲物少許由熱水或小量酒精再行複結晶處理提淨。熔點 112° 。

(1) 由 50 立厘米濃鹽酸及 50 立厘米水所配成。

(2) Th. Curtius, J. p. Ch. 50, 295 (1894).

(3) 可向 Firma Dr. F. Raschig, Ludwigshafen a. Th. 廉價購得。

三氮苯甲醯(Benzazid):⁽¹⁾ 取乾燥苯甲醯肼 14 克 (1/10 克分子) 貯於承濾液杯 (½ 呎) 中, 加以 200 立釐米約具規定度之鹽酸使成一澄清溶液, 用冰冷卻, 經攪調自一滴液漏斗以一由 8 克亞硝酸鈉及 50 立釐米水配成之溶液徐徐注和。立即產生複分解, 三氮苯甲醯即行結晶分出。如取濾過液少許加一滴亞硝酸鈉液並不發生混濁現像, 乃可將全部沉澱悉經強吸濾集獲, 用水洗淨, 先在陶盤上, 次在濃硫酸及苛性鉀真空乾燥器中乾燥之。製獲量 14 克。

氰酸苯酯(Phenylecyanat):⁽²⁾ 所得三氮苯甲醯必須具絕對乾燥度, 方可取以繼續製造氰酸酯。宜用優良手秤檢測其重量之是否恆度不變。

以三氮苯甲醯受速灼熱及遇濃 H_2SO_4 能生爆炸現像, 故於製造時務須小心從事。直至氰酸苯酯蒸餾完畢以前, 必須始終戴備保護眼鏡!

製成物之蒸餾即可用分解處理之燒瓶執行之, 以具 75—100 立釐米容積之克賴生瓶為佳, 宜於施行分解處理之前即預先整備毛細管及溫度計, 一切設備務必優妥乾燥。

在斜置燒瓶之冷凝管外套一小冷凝器——其上口接連一 $CaCl_2$ 管以阻空氣濕分之侵入——瓶中貯以 12 克三氮苯甲醯及 40 克苯 (在鈉上乾燥者), 坐於一滿蓄水之蒸鍋中, 然又不宜將瓶坐着於鍋底, 徐徐溫至 60—70°, 乃開始有活潑氮氣流之發生。如氮氣流之產生漸自減弱則可將溫度增至 80°, 待其冷卻, 將全部器械改組為真空蒸餾器, 先當尋常

(1) Th. Curtius, B. 23, 3029 (1890).

(2) G. Schroeter, B. 42, 2339 (1909).

壓度由沸煮水蒸釜之灼熱將苯餾去，待冷乃又於 20—25 毫米壓力下再將氰酸苯酯餾過集獲。沸點 20 毫米 60°，製獲量 7—8 克。

餾過物須呈水明狀，立即貯藏於嚴密栓閉之貯器中（最佳宜施以熔封處理）。

在未貯藏之前先取製獲物數滴滴入少量水中。所生結晶物體係二苯脲 (Diphenylharnstoff)。何以產生此物？

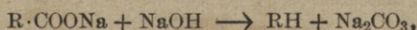
氨基甲酸苯酯 (Phenylurethan) 另取氰酸苯酯少許注於酒精，再將溶劑蒸去。

未曾複分解之三氮苯甲醯（約 2 克）與 5 立釐米純酒精在迴流冷凝器下經半小時之煮理。⁽¹⁾ 蒸濃後亦生氨基甲酸苯酯之結晶分泌。熔點 52°。

使氨基甲酸酯 (Urethan) 分解為胺，CO₂ 及醇，大多用鹽酸在封管中執行之。另有一種較為簡易之方法則係用氫氧化鈣執行蒸餾處理使生分解所成，惟其製獲量殊遠較微少。

取所得氨基甲酸苯酯與三倍量消石灰相和，在一小曲頸甌中執行小心的蒸餾。餾過之苯胺 (Anilin) 得經熟練之技術自一小燒瓶精製之，然無論如何必能測得其含有乙醯苯胺 (Acetanilid) 可用漂白粉反應證明之。

求解釋構造問題，每需要將羧基，例如由氧化作用所產生者，除去，而使分子生“崩解”現象。本項現象之最簡單者，得取該項鹽類在碱石灰 (Natronkalk) 上蒸餾，解除二氧化碳而達到目的：



惟是種反應之進行大多不甚順利，且又產生一種煙類，以致難於產生繼續之反應。

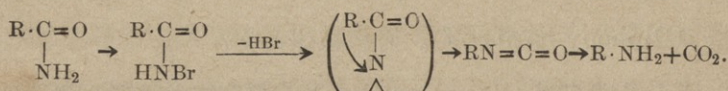
(1) Th. Curtius, B. 27, 779 (1894).

因此乃有兩種使酸類崩解而又互相近似之反應，在實習製造上獲得極重大之應用價值，是即霍夫門氏用醯胺類及庫而丟氏用醯腓類為原料之方法也。

兩種反應均係製成較低一級之第一胺類，且於工作中又均得氰酸酯為其中間產物。

以次溴酸鹽與 $-\text{CONH}_2$ 基相處理，能將 NH_2 基之氮素受 Br 之取代。霍夫門氏反應之第一步產品 N -溴胺基能於多種情形下測見之。

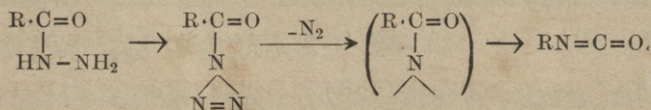
受鹼金物之處理即解除 HBr ，所生暫時之基，能自轉化為氰酸酯，在反應條件下又自分解為第一胺及 CO_2 。



按此乃由乙醯胺崩解成甲胺，苯甲醯胺成苯胺，尿素則成極微量之胂。

脛脂酸類(Hydroxamsäure)亦可按類似之方法解除 H_2O 轉化成氰酸酯，由是再崩解為胺類。

庫而丟氏反應特適用於高級羧酸類之崩解處理，蓋以其能生具妥適溶解度性之中間產物故也，其原理第一步先由於酯(或氯化物)製為醯腓類，次用亞硝酸處理大多係生極順利之反應，使其轉化為三氮化物。三氮化物極易生熱分解作用，將其兩個“偶氮”氮素原子(Azo-stickstoff-atom)解除為元素狀氮素除去。由是乃生與證明霍夫門氏反應過程同樣之基：



庫而丟氏使三氮化物分解法，普通皆在酒精中執行之，因此乃可知悉其何以能生氨基甲酸酯類之原理，再經強烈之加水分解作用乃分解為第一胺類， CO_2 及醇。

霍夫門氏反應之一種重要應用，為在第一次之靛藍工業合成法中，使苯二甲醯亞胺(Phtalimid)崩解為磷氨基苯甲酸(Anthranilsäure)。觀後第 367 頁。

叁 硝基化合物及其還原物質

一 硝基甲烷⁽¹⁾

取 94 克一氯乙酸溶於 200 立釐米水，貯於廣大燒杯中用無水鹼(53 克)加至精準中和度；再另取一由 75 克亞硝酸鈉與 120 立釐米水

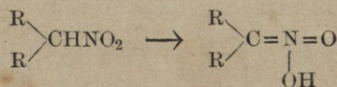
(1) H. Kolbe, J. pr. Ch. 5, 429 (1872); Steinkopf, Ber. 42, 3438 (1909).

配成之溶液加入。約取是項混合液 100 立釐米貯一約容 750 立釐米，裝有滴液漏斗及一斜傾向下冷凝器之圓燒瓶中。在巴百氏漏斗上或鐵絲網布上經頗強之灼熱（溫度須漸漸增高），溶液在未沸騰以前已有 CO_2 逸離而生激烈之反應，自滴液漏斗以預備之混合液徐徐滴入沸熱溶液，使反應繼續進行，然不宜使反應過於激烈。所生之硝基甲烷（Nitromethan）隨同水蒸汽餾過，在受器中自行分泌成一較重之液層。至餾過液不復含有油滴時，宜更換受器，再繼續餾集 100 立釐米水，蓋以其尚含有溶解之硝基甲烷故也。由第一次之餾集液將硝基甲烷分出，其水溶液部分與第二次餾集液併合。以食鹽加入是項併合液使達飽和度（每 100 立釐米計需食鹽 35 克）再經蒸餾處理。約將總水量之 $\frac{1}{4}$ 集獲，以後仍復餾過澄清之餾集液。

析得之硝基甲烷與第一次所獲者併合，用氯化鈣強行乾燥然後蒸餾之。沸點 101° ，製獲量 20—24 克（按理論計算之 30—36%）。

硝基甲烷為最易製造之脂肪族硝基物體；本種考而貝氏（Kolbe）法對於諸高級物體之製造實遠較困難。反應之經過甚為明顯：最初所生硝基乙酸（Nitroessigsäure）自行分解為 CH_3NO_2 及 CO_2 ，其分解原理之解釋與丙二酸之分解相類似。其他硝基石蠟族大多用美亦氏（V. Meyer）所發明之方法——以碘化烴與硝酸銀使生複分解——所製成。再則又有可諾伐羅夫氏（Konowalow）之方法——用極稀硝酸在封管中灼至 $120-130^\circ$ ——亦廣用於飽和烴類，尤其為氫化芳香族（hydroaromatisch）系物質，以達製成硝基化合物之目的。苯硝基甲烷（Phenylnitromethan）之製法詳後〔陸〕，入第 250, 257 頁。又有一點宜加注意者則為其與亞硝酸烴酯係屬同素異性體。試問在反應中具何種區別點？

第一及第二硝基石蠟族均係中性物質，然受鹼金物之處理乃轉化為一種同素異性之酸式（aci-Form）鹽類（Hantzsch）：



關於本項作用之詳情觀後第 256 頁互變異性章。

試驗：取 1 立釐米硝基甲烷溶解於水，以石蕊試紙測試之。次加 10 立釐米規定鹼金溶液用紅色石蕊試紙或黃薑試紙再試之。所測得之結果可見溶液並不呈鹼性，此種事實可以證明鹼金物係已受所生酸之中和。取是項溶液少許加以氯化鐵能生血紅色色彩，此係酸式硝基化合物之特徵。更試以 5 立釐米規定鹽酸溶液注和於曾加鹼金物之溶液，再以青色石蕊試紙測試之，則立即變呈紅色。因所加之鹽酸（5 立釐米）並未超過鹼金液量（10 立釐米），故此項酸性反應僅得由受酸加和發生游離之酸式硝基甲烷所致。且其轉化為中性硝基甲烷之作用又極迅速，祇經數分鐘之靜置，溶液之酸性即已自行消滅。

硝基石蠟族受強還原處理即生相當之胺類，一如次章硝基苯所表演之性態。然如用鋅粉在中性媒介劑中則又能使其還原成脛氨類（即脛類），與硝基苯所達到之還原階級相同。

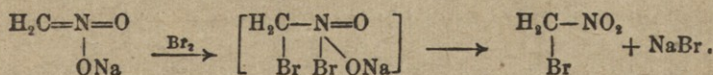
試驗：取數滴硝基甲烷溶於少量水，加數粒鋅及強鹽酸。生劇烈反應，反應完畢後在水蒸釜上經短時之溫熱，傾泌集獲之溶液用強鹼金液過飽和之，由於嗅味及黃薑試紙之變呈褐色可以測知其已產生一種揮發性胺類。如欲利用本項反應以製甲胺，則須將硝基甲烷徐徐注和於還原液中。其餘手續觀前貳，八，第 152 頁。

N-脛基甲胺 (N-Methylhydroxylamin 又名 β -甲脛) 取約同量氯化銨溶液加入硝酸甲烷溶液，冷卻之（ 10° 左右）經不息的振盪以三倍量鋅粉分多次加入，處理完畢濾過，將鋅粉濾去，濾過之溶液能使氨性銀溶液及費林氏試液生還原作用。本種極簡易之脛胺鹽酸鹽製造法係由貝克門氏 (Beckmann) 所發明，A. 365,204 (1909)。

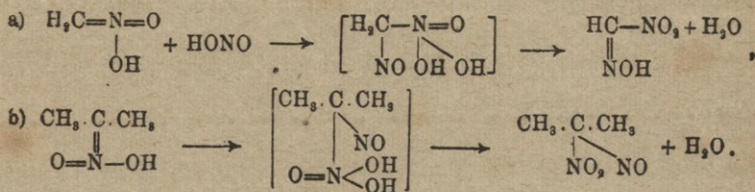
第一及第二硝基石蠟族所生鉅多復分解作用，均係由酸式體衍化所成，即謂此類復

分解悉皆遵從產生是種鹽之條件。本類復分解與嗣類之反應作用至相類似，然其區別則在硝基化合物之反應速率遠較強大。

(一)受溴之作用則生溴硝基化合物，例如：



(二)亞硝酸遇第一硝基石蠟族能長成硝肪酸類 (Nitrolsäuren)，與第二硝基石蠟族則生所謂假硝肪類 (Pseudonitrole)，係呈綠或青色之亞硝基化合物。



試驗：甲硝肪酸 (Methylnitrolsäure)⁽¹⁾ 取硝基甲烷 3.2 克用水

冷卻溶於 30 立釐米 2 規定氫氧化鈉溶液中，加注 3.5 克亞硝酸鈉之濃溶液。並不需要繼續冷卻可直接自一滴液漏斗以具 4 規定度之硫酸徐徐滴入，至先前呈深紅色之溶液適變呈黃色，及用碘化鉀澱粉試紙測試以尚不變青為度。於是用醚經兩次振盪抽出，將水溶液重又冷卻再以硫酸滴入至有明顯之亞硝酸產生，又取 5 規定氫氧化鈉溶液加至呈強橙色及鹼性。至是再以硫酸滴至尚未有亞硝酸產生之測見，復以醚振盪兩次。先後所得醚抽出液併合，用氯化鈣經二小時之處理吸乾，同時於外部宜用冰冷卻之。吸乾貯入一具有毛細管之小圓燒瓶中，坐於水蒸釜上溫至 15—20°，毛細管連接於水注唧筒吸引之使生真空併將醚吸去，剩餘者即為約 1 克優美結晶狀，呈弱黃色之甲硝肪酸。此物僅得於數小時內不生分解作用。試測驗其對於鹼金物之性態。

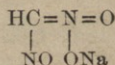
(1) B. 42, 808 (1909).

雷酸銀 (Knallsilber)⁽¹⁾ 取新鮮製成之甲硝肟酸 0.5 克溶於 4 立釐米水，加 1 立釐米規定硝酸(係取具 1.4 比重之濃硝酸與同容量水稀釋所成)及 4 立釐米具 10% 濃度之硝酸銀溶液，貯於廣大試管中在直接火焰上灼至煮沸。經短時之沸煮乃生強反應作用有鉅量氣體之逸離 (NO)，同時雷酸銀自行結晶析出。繼續煮理數分鐘併經不息的振盪，乃靜待其冷卻，經吸濾集獲用水洗淨。約取 10 毫克製成物在小陶片上乾燥之，切忌受磨擦，然後在火焰上灼理及用錘擊以測驗其爆炸力。(保護眼鏡!)

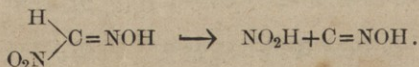
雷酸銀之主量趁濕——即在潮濕度亦須避免金屬刮刀或其他硬物之壓堅——貯入試管中注以 2 立釐米濃鹽酸。由是可以嗅得一種與靑酸至易混亂之游離雷酸嗅。約經半小時後將試管浸入沸煮水蒸釜中經短時之灼熱。加 4 立釐米水，將氯化銀濾去，濾集液貯小玻皿中在水蒸釜上蒸乾。蒸剩之羥氯化銨(又名氫氯化脒 Hydroxylammonium-chlorid) 得由其能使氨性銀溶液及費林氏試液還原作用證識之。

雷酸銀必須於製成後立即毀滅之，最簡單者即為應用濃鹽酸之方法。

硝肟酸類均係無色物，溶於鹼金液中則生深紅色彩，而長成供給色彩之亞硝基及酸式硝基股。紅色鹽計具次列符號，例如：



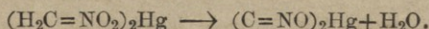
甲硝肟酸在硝酸溶液中受灼熱即行分解為亞硝酸及雷酸；如同時有硝酸銀之存在即行化合為雷酸銀。



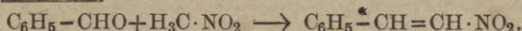
(1) B. 40, 419 (1907).

前於第 147 頁述及由乙醇及硝酸能製造雷酸鹽(雷酸銀, 雷酸汞)之原理, 亦即由於其經過甲硝肟酸之中間反應所致。

硝基甲烷之二價汞鹽能直接分解為雷酸汞及水(Nef)。

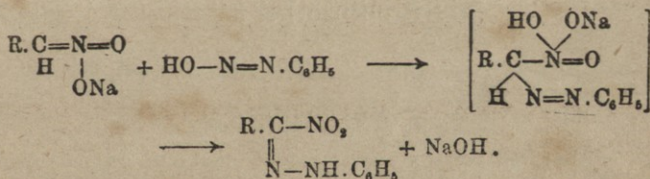


(三)第一硝基化合物與醯類相遇, 能生與醯類相同之縮合作用而解除水分。由是乃得妥易的製成苯硝基乙炔(Phenylnitroäthylen)。



苯硝基乙炔(¹) 取 3.2 克硝基甲烷及 5.3 克苯甲醛和同溶於 20 立釐米酒精, 用冷混劑強行冷卻, 經強劇之振盪徐徐以冷苛性鉀甲醇溶液加入, 此液係取 3.5 克苛性鉀溶於 5 立釐米水及 10 立釐米甲醇所成。經長久之振盪至取所生結晶漿——往往亦有不發結晶作用者——少許滴入水中能澄清溶解為止; 於是即已產生苯硝基乙醇 (Phenylnitro-äthylalkohol) 之鉀鹽 $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH: NOOK$, 其游離酸自行解除水分轉化為苯硝基乙炔。欲使其產生此種轉化作用, 可將上述反應物溶於冰水, 經攪調徐徐注和於 60 立釐米冰冷之規定硫酸中。速自凝固之油吸濾集獲, 在陶片上經短時之乾燥處理, 由酒精使生複結晶作用分出。於是約得 5 克美麗黃色針狀結晶體之苯硝基乙炔。熔點 58° 。

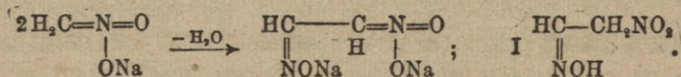
(四)一切第一硝基化合物與重氮苯 (Diazobenzol) 能生配偶作用; 然並不產生偶氮物體 (Azokörper) 而係由 α -硝基醛類 (α -Nitroaldehyde) 轉化為苯腙類 (Phenylhydrazone):



(1) Thiele u. Haecel, A. 325, 7 (1902); Bouveault u. Wohl, Compt. rend. 135, 41 (1902).

(五)硝基甲烷受強鹼金物所生一種極有注意之複分解作用亦須於本處敘述之。

二分子硝基甲烷能自解除水分，縮合成所謂二甲硝胍酸 (Methazonsäure) 者，按其構造實即係硝基乙醛肟 (I) (Nitroacetaldoxim) 也 (Meister)。(1)



斯坦各夫氏 (Steinkopf) 即由是取與氯化亞砷鹽相處理，而製獲久未覓得之硝基乙腈 (Nitroacetonitril)(2) $\text{CH}_2\cdot\text{NO}_2\cdot\text{CN}$ 及再將硝基乙腈執行鹼化處理而製成硝基乙酸 (Nitroessigsäure)。(3)

二 芳香族烴之硝化處理

硝基苯及二硝基苯

(甲) 硝基苯

取 125 立釐米 = 230 克濃硫酸貯於一約容 $\frac{1}{2}$ 呎之燒瓶中，經搖盪徐徐以 100 立釐米 = 140 克濃硝酸 (比重 1.4) 加入。將瓶浸入冷水，待熱混合液已冷至室內溫度，再經常時之搖盪徐徐以 90 立釐米 = 78 克 (1 克分子) 苯注和。如於注和之際溫度昇至超過 $50-60^\circ$ ，乃須暫停繼續注加，將瓶經短時之浸入冰水。當每次苯注加時可以測見其發生暫時的強褐色色彩。注加完畢，於瓶口栓一溢昇管，在水蒸釜上經 $\frac{1}{2}$ 小時之溫熱於 60° ，至是可將其灌入分液漏斗，將集於下部之硫硝酸混合液層洩去，與上部含有硝基苯 (Nitrobenzol) 之液層相析離。(4) 硝基苯層先和水在分液漏斗中搖盪，次用稀氫氧化鈉溶液，終再用水搖盪一次，於是

(1) 本項反應之關鍵參閱 A. 444, 15, (1925).

(2) B. 41, 1048 (1908).

(3) B. 42, 3925 (1909).

(4) 在大工業中亦按同樣原則提獲剩餘之硝化酸。本處之配合量計用 $1\frac{1}{2}$ 克分子 HNO_3 .

又可察見硝基苯乃反沉集於下部，自成一液層。待洗滌及靜沉後將硝基苯洩入一乾燥燒瓶中加氯化鈣在水蒸釜上（用溢昇管）灼理，至起始呈乳狀之液完全變成澄清狀為止。最後復自一具有延長冷凝管之分餾瓶蒸餾而提獲純淨之製品。蒸餾時不宜蒸至完全乾燥度，沸點 $206-207^{\circ}$ ，製獲量 $100-105$ 克。

(乙) 二硝基苯

取 14 立釐米 = 25 克濃硫酸及 10 立釐米 = 15 克發煙硝酸相和貯於不栓閉之燒瓶中，徐徐以 10 克硝基苯經常時之搖盪加入（在通風櫥中），在水蒸釜上蒸理半小時。待反應混合物稍自冷卻後，經調攪傾入冷水中，將凝固之二硝基苯（Dinitrobenzol）濾集，用水洗淨，在陶盤上捺乾，復自其酒精溶液執行複結晶處理。熔點 90° ，製獲量 $10-12$ 克。

用硝化處理能生硝基衍生物之性質，實為芳香族物質之特徵。各按硝化處理之處理條件，能將一個或多個硝基股輸入芳香族物質。試用公式解釋是項反應。

如於芳香族物質中含有飽和之脂肪族側鏈，則按上述條件執行硝化處理，硝基股必皆輸入苯核，決不取代於側鏈上。因苯碳素原子僅與一個氮素原子相結合，故所生係第三硝基衍生物；不能如第一及第二硝基化合物之產生鹽類，硝胍酸或實硝胍類。

側鏈上亦能以硝基股輸入。⁽¹⁾ 例如以甲苯或乙苯用弱硝酸（比重 1.076 ）貯於封管中灼至約稍超過 100° ，即得苯硝基甲烷（Phenylnitromethan） $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NO_2$ 或苯硝基乙烷（Phenylnitroäthan） $C_6H_5 \cdot CH(NO_2) \cdot CH_3$ 。

不僅芳香族之基礎物質，芳香族烴，能受硝化作用；即其一切衍生物如酚類，胺類，醯類，酸類等等均能使其產生同樣之反應。然硝化作用並不皆具同樣之簡易度。因此必須各按情形而施以相當之試驗條件。物質之極易受硝化者，得按所需要之情形可用加水稀釋之硝酸處理，或先將其溶於相當不受硝酸侵犯之溶劑中，普通多用冰醋酸，然後以硝酸加入。物質之具中度難硝化性者，宜將其加入濃或發煙硝酸。如遇難硝化性物質則宜加濃硫酸於普通濃硝酸或發煙硝酸，以促進其除水作用。在硫酸溶液中工作每亦有取硝酸鉀或硝酸鈉以代硝酸者。上述諸硝化處理，又可按兩種方法變化之，一由於處理溫度之改變，二硝酸應用量之改變。按此乃可在冷混劑中冷卻，或用水，或微溫度，

(1) Konowalow, B. 27. Ref. 194 u. 468 (1894).

以至於沸煮熱度執行硝化處理。再則又可應用超量或按理論計算所需之硝酸量。凡此種種變化法之究以應用何種為宜，及能得最佳之結果，則必須先取小量執行前試驗測定之。以硝基化合物大多具不溶或難溶於水性，故得由硝化混合液加水稀釋使生分泌作用。

物質受一個硝基之輸入並未能根本改變其化學性態。故諸煙核部硝基衍生物均係中性化合物與原來煙之本體相同。然當硝基之輸入一具酸性之物質，則能強行增加其酸性，例如硝基酚之酸性遠較強於酚。鹽基性物質受硝化處理，亦能生相當的變化；例如硝基苯胺(Nitraniline)之鹼性殊較弱於苯胺本體。

硝基化合物之極重要價值在其受還原處理時所生之反應，其詳情將於次章中討論之。

苯受兩倍硝化處理乃生間二硝基苯(m-Dinitrobenzol)為主要產品，此實與上述之普通取代定律具密切關係。芳香族化合物計有三種反應為其最主要之特徵：一、鹵化作用，二、硝化作用及三、磺酸化作用(Sulfurierung)。如試以苯之本體為受處理之原料，則當然僅能產生一種一鹵，一硝基或一磺基衍生物。然如取一種單取代之苯為受處理原料，則於鹵素，硝基或磺基之輸入得結著於隣，間或對位位置上。事實指示吾人在此處計有兩種反應式之實現，在某種情形下係產生隣及對位雙衍生物為主要產物，僅生極微量之間位衍生物，在他種情形下則又係產生間位衍生物為主體，同時僅生極微量之隣及對位衍生物。

取代分如鹵素，硝基及磺基——或尚有其他取代分——其偏重傾向於結著在隣及對位上者，名曰第一級取代分(Substituenten erster Ordnung)。取代分之偏重傾向於間位上取代者，名曰第二級取代分(Substituenten zweiter Ordnung)。屬於第一級取代分者有：鹵素，煙基，羥基，並如 O-煙基(O-Alkyl)及 O-磺基(O-Acyl)，氨基等。屬於第二級之取代分則有：硝基，磺基，醛基，羧基，並如 COO-煙基(COO-Alkyl)，CO·NH₂及 CO-煙基(CO-Alkyl)(在副類中)，C≡N 等。

由於上述情形可以察見其特殊性質，蓋第一級取代分形式上均屬飽和性，並無隙鍵(即多餘鍵)之含存，而第二級取代分則適得其反。此外更有一點宜加注意者，則為隣及對位取代分之產生均頗容易，即謂具強大之反應速率，遠較輸入間位為易。

至於取代分之輸入又逐步增加困難。例如以第二個硝基之輸入硝基苯，即已需要遠較強於使苯硝化之硝化劑。至如對稱(symmetrisch)三硝基苯(Trinitrobenzol)則須以二硝基化合物用發煙硝酸經終日之處理方能長成，然尚僅能得低微之製獲量。

試按上述情形比較受 OH 及 NH₂ 取代之難易度，及測視其受甲苯中甲基所生輔助取代之影響。三硝基甲苯(Trinitrotoluol)用作一種猛力爆炸藥。

一部分硝基化合物係液體，又有一部分則係具強大結晶能力之固態物，如能使其於蒸餾時不生分解作用，則可以測見其沸點乃遠較其母質為高。

試以乙烯用硝化酸處理，則如前述情形產生硝酸硝基乙酯(Nitroäthylnitrat)

$\text{CH}_2\text{NO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{ONO}_2$. 當乙炔受硝酸之加合先化爲硝基乙醇 (Nitroäthylalkohol), 受酯化作用方能使其結牢, 而 HNO_3 對於苯之二重鍵部所生假定的第一加合物, 揆以前屢次講過之理由, 必生 H_2O 之解除。是項情形實與乙炔及苯對於溴素所生反應具相同之性態(觀前第 107 頁)。

三 使硝基化合物還原成胺類

(甲) 由硝基苯製造苯胺⁽¹⁾

在一圓燒瓶中(具2坩容積者)貯以 120 克精粒狀錫⁽²⁾及 61.5 克($\frac{1}{2}$ 克分子) 硝基苯, 徐徐以 270 立釐米 = 320 克濃鹽酸按次述方法加和; 先僅以約十分之一之鹽酸加入, 立即將瓶口栓一插有不過窄溢昇管之軟木塞, 搖盪之。經過片時混和物漸自發熱, 終達活潑之沸煮度。用冷水冷卻, 然又不宜使復分解完全停止, 於是經不息的搖盪逐漸將鹽酸繼續加入, 使反應始終呈優良之進行率。最後更在水蒸釜上灼理一小時, 以 100 立釐米水加入熱溶液, 再以一由 150 克工業氫氧化鈉與 200 立釐米水配成之溶液徐徐注和, 至其呈強鹼性反應爲止。⁽³⁾至是先裝連一長冷凝器, 以水蒸汽通入熱液中, 至餾過物不復呈乳混而係呈水明狀時仍繼續餾過約 300 立釐米液體, 按每 100 立釐米液體各加 25 克精粉狀食鹽, 至其完全溶解爲度, 乃再用醚搖盪將苯胺 (Anilin 又名生色精) 抽出。⁽⁴⁾取數塊固態氫氧化鉀投入醚抽出液, 將液吸乾, 又將醚蒸發, 終執行蒸餾處理將苯胺提淨。沸點 180° 。製獲量約得理論計算之 90—100%。

(1) A. 44, 238 (1842).

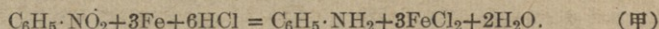
(2) 如無精粒狀錫之供給, 則可按次述法製獲之。取錫塊置於一具有傾注口及裝柄之鐵匙中, 在鼓風焰上灼熔, 約在計高 $\frac{1}{2}$ —1 米處注適入一滿貯冷水之桶中。

(3) 關於錫之電解分泌觀後第 313 頁之附註。

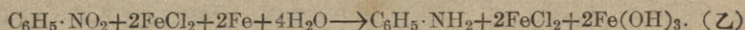
(4) 在大規模之製造術中並不加用食鹽分析, 直接將生色精析離, 所析除之“生色精水”(Anilinwasser)仍可用以製造蒸汽。

無論脂肪族及芳香族硝基化合物受強還原處理均能使其化為第一胺類，使每一個硝基還原計需 6 原子氫素。

在工業界中並不用價值昂貴之錫以使硝基苯還原，迄今仍係按貝張灑氏(Bechamp)老法用鐵屑或鐵粉為還原劑。其反應方程式為：



在大規模製造術中並不需要上項計算量之鹽酸，僅須遠較少約有百分之三之鹽酸量即已足用。其原理蓋係由一部分鐵能直接利用至其達到三價鐵之氧化級所致。除方程式(甲)外尚有方程式(乙)之存在，亦具同樣反應性，即謂始終有 FeCl_2 之繼續產生。



由於氯化鐵之加水分解乃生氫氧化鐵之分泌，因此乃得永久產生鹽酸以供新鮮鐵之消耗。在處理完畢時所得氧化鐵又可灼至紅熱度通以氫氣使還原為鐵粉。

近時在工業界中又已應用接觸加氫法使硝基苯還原以製苯胺者，然係用銅為接觸金屬。

小規模之硝基化合物還原法試驗，係用錫或氯化亞錫及濃鹽酸為還原劑。固態物質如不用溶劑至難生還原作用，故每多需加以酒精或冰醋酸。反應是否已達完畢度可加水測定之，反應業已完畢則於加水後，反應混合物必呈澄清狀。所得鹽基實係其鹽酸鹽(氫氯化物)，一切鹽酸鹽類均能溶解於水。所宜注意者則為往往能與氯化亞錫結合成一種具難溶於水性之重鹽，此項鹽類遇熱水煮沸大多即行溶解。

如有鉅量重鹽之結晶析出，則可經吸濾分離。再用鹼金液或硫化氫使生分解作用，即能得頗為純淨之鹽基。

第一單胺類 (primäre Monoamine) 一部分係無色液體，例如苯胺，鄰甲苯胺 (o-Toluidin)，二甲基苯胺 (Xylidin)，或係無色固態物質如對甲苯胺，假氨基蒞羅素 (Pseudocumidin)，萘胺 (Naphthylamine) 等物。此類物均能受蒸餾並不分解，遇水蒸汽又具揮發性。在水中頗難溶解，苯胺約能溶 3%。二及多胺類大多為固態物，遇水蒸汽並不揮發，其溶解於水性遠較易於單胺類。胺類皆具鹽基性；然以苯基所具陰性之關係，故其鹽基度遠較弱於脂肪族胺類。因此中性苯胺鹽類(化學量的)之水溶液由其加水分解作用，對於石蕊試紙乃反呈酸性反應。由於同樣之原理乃得用醚與苯胺鹽之水溶液經振盪，而抽出少量游離鹽基。(可用醚鹽酸溶液或於醚蒸離後用漂白粉反應檢證之)。

試驗： 一. 取 10 立釐米苯胺水(取 3 滴苯胺與 10 立釐米水在試管中經振盪所得)加 100 立釐米水沖淡，另以少許曾經濾過之漂白粉水溶液加入。乃生紫色色彩(隆格氏 Runge 反應)。是項極敏銳之反應僅得產生於游離苯胺之水溶液；故於執行之前必須先使鹽基游離析出。

上述反應又得應用以檢測微量之苯或硝基苯，即按前述反應在試管中執行小規模之試驗。

漂白粉反應係苯胺之特徵反應；所生色素係一種極繁複之醌（Chinon 即苯二醌）衍生物，其構造迄今尚未能完全解決。至以下所舉各試驗則為第一芳香族胺類之分族反應。

二、第一及第二胺類受醌氯及酞類，尤其為受苯磺醌氯（觀後第 188, 197 頁）之處理即生醌化作用。乙醌苯胺之製法即已詳述於前（第 124, 127 頁）。一切苯及萘系簡單第一胺類之乙醌基及苯甲醌基衍生物均屬已知物質，故均可用本法以達檢證之目的。

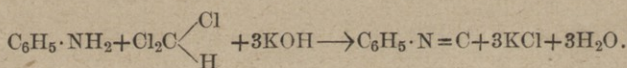
試按上述方法測定一第一胺類之確認反應。

三、苯亞甲基苯胺 (Benzyliden-anilin) 取苯胺 1 立釐米與等量苯甲醛相和貯於試管中，在水蒸釜上蒸熱。即生解除水分作用變呈混濁狀，待冷是項混合物又凝結成所謂歇夫氏鹽基 (Schiffschen Base) 者（氮亞甲基 Azomethin）。熔點 72°

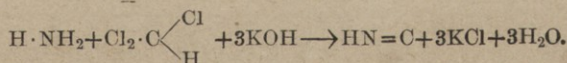
是項弱鹽基性縮合物加酸溫熱即行分解為其原來組成質。第一胺類之普通反應。

四、異氰基反應 (Isonitrilreaktion 又名肼反應)。苯胺及其相同類物質遇三氯甲烷及鹼金物之處理，亦能生與第一脂肪族胺類如甲胺同樣之特殊嗅感反應。

取苯胺 2 滴及酒精 2 立釐米貯一試管中，加 ½ 立釐米強苛性鉀溶液及約 5 滴三氯甲烷微行溫熱，（在通風櫥中）。



氨受同樣處理即生氫氰酸：



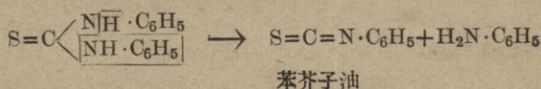
關於氫氰酸之構造問題已述於前（第 139 頁）。茲更有補充者，即為異氰基類當加水分解時能分解為第一胺及甲酸；並不按其符號所表演之性態，並無一氧化碳之產生。其原理蓋係由該酸之第一步作用將水加合於其兩個游離碳素價所致。故宜按次列公式表演之：

在脂肪族系中欲使二硫氨基甲酸鹽製為芥子油，必須應用一種重金屬鹽類(HgCl₂, FeCl₃)相和蒸餾(A. W. Hofmann)方能達到目的。而在此處則須用強鹽酸處理以製硫脲。

二苯硫脲(硫甲醯二苯胺 Thiocarbanilid) 在一裝有長迴流冷凝器之圓燒瓶中貯以 20 克苯胺, 25 克 CS₂, 25 克酒精及 1 克精粉狀苛性鉀, 在水蒸釜上經 3 小時之灼理於微沸度, 灼畢用斜傾向下之冷凝器將酒精及二硫化碳餾去, 蒸剩物加水, 所生結晶體經吸濾集獲, 用水, 稀鹽酸及再用水洗淨。待乾約得 15—18 克。取是項晶體少許自酒精溶液中再行複結晶處理提淨(熔點 154°), 至剩餘之主量則可無庸繼續清理, 直接以供製造芥子油之用。取上述粗製品 15 克貯於一能容 250 立釐米之燒瓶中加 60 立釐米濃鹽酸(比重 1.18), 在沙蒸釜上灼理, 自斜傾向下之冷凝器執行蒸餾處理, 至蒸剩物僅存 10—15 立釐米容量時為止。餾集液加以等量水然後用醚振盪抽出, 繼用稀鹼溶液振盪復將醚抽去, 再用氯化鈣乾燥之, 終經蒸發及將蒸剩物施行蒸餾處理。沸點 222°。製獲量約近悉量度。

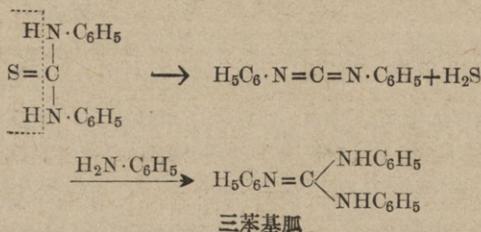
當以鹽酸與硫甲醯二苯胺相處理時除芥子油外同時尚製成三苯基胍(Triphenylguanidin), 此物係由燒瓶中蒸剩物加水 50 立釐米及經數小時之靜置, 即成氫氯化物自行析出。受稀苛性鈉溶液灼熱即行分解而生游離之鹽基。由於酒精能結成無色針狀晶體, 熔點 143°。

濃鹽酸在本處之效用, 係專使苯胺生解除作用:



同時又有微量硫化氫之解除。由於是項反應第一步所產生具強反應力之甲二苯亞胺(Carbodiphenylimid, 又名二苯基氰胺 Diphenylcyanamid) 與溶液中存在之

苯胺乃加合成三苯基胍，實與由氨及氰胺 (Cyanamid) 化合成簡單之胍 (Guanidin) 之原理相同。



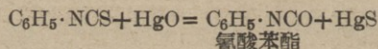
芥子油與其同級體 (Isolog) 氰酸酯 (第 154 頁) 例如 $\text{O}=\text{C}=\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ 具根本相同之加合反應。

然其反應進行遠較遲緩，此於苯芥子油之製造時即已能測知之 (氰酸苯酯遇水立即分解)。

以苯胺加合於苯芥子油能仍復反化為二苯硫脲，得用次述試驗表演之。

取苯芥子油 5 滴貯於試管內，和以同量苯胺在小火上微微溫熱。用玻箸磨擦之，則熔融物即行凝固為二苯硫脲之結晶體，得由酒精經熔點試驗處理提淨。

苯芥子油與黃色氧化汞相和灼理，則其硫素能受氧之取代乃成氰酸酯；可由其所具非常刺激之嗅味檢識之：



試驗： 在一枝試管中貯以 $\frac{1}{2}$ 立釐米苯芥子油及同容量黃色氧化汞經片時之灼熱於芥子油沸煮度。黃色氧化物漸自轉化為黑色硫化汞；同時發生具非常刺激嗅味之氰酸苯酯，其蒸汽能致目部受刺激而流淚。

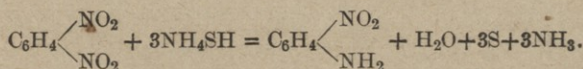
(乙) 由間二硝基苯製造間硝基苯胺

曾經復結晶處理提淨之二硝基苯貯於燒瓶中，加酒精經灼熱使生溶解 (每 1 克二硝基苯計需 5 立釐米酒精)，溶液速行冷卻，一部分二硝基苯仍自分出，於是以濃氨 (密度 = 0.913) 加入 (每 1 克二硝基苯計需 0.8 克氨)。既將瓶連同內貯物秤準重量後，當尋常溫度以硫化氫通入至

達飽和度，至是停止硫化氫之通導，瓶口裝一迴流冷凝器在水蒸釜上約灼蒸 1/2 小時。當冷卻度通導硫化氫，及繼以灼熱於水蒸釜上之處理手續，須經數次重覆操作，至按每 1 克二硝基苯有 0.6 克重量之增加度為止。如因不足的冷卻致未能達到所需之重量增加度，則又可不加顧慮，總計通以三次硫化氫。處理畢加水沖淡，濾過，用水將沉澱洗淨，終再用稀鹽酸經多次之溫熱浸理。由於酸性濾過液加和氨中和後，乃得游離之硝基苯胺 (Nitranilin)，更可自水中複結晶提淨。熔點 114°，製獲量約為理論計算之 70—80%。

欲求避免硫化氫之使用，則亦能應用工業硫化鈉為還原劑。⁽¹⁾

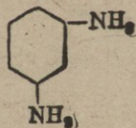
使含有多個硝基股之硝基化合物完全還原，宜按單硝基衍生物之還原法處理。然如僅求使一部分硝基股生還原作用，則以應用氫硫化銨最為妥優。



諸含有一種能受初生機氫素侵感而生變化之基類，例如醛基，或不飽和之側鏈等股之硝基化合物，又須應用特殊方法以執行還原處理。凡遇此種情形多宜用氫氧化亞鐵或鐵粉（參觀實習製造〔柒〕，六，胺基苯次肼酸）為還原劑。是項還原法之手續如次，係當有鹼金物（氫氧化鉀，一鈉及一銀）存在時以計算量綠礬與需受還原之物質相處理所得。由是乃可使隣硝基苯甲醛 (o-Nitrobenzaldehyd) 還原為氨基苯甲醛 (Aminobenzaldehyd)，隣硝基苯丙烯酸 (o-Nitrozimtsäure 又名隣硝基桂皮酸) 還原為氨基苯丙烯酸 (Aminozimtsäure 又名氨基桂皮酸)。

由於上述試驗情形能獲 4/5 理論計算量之間硝基苯胺，藉此對於還原反應中間階段之還原作用遠較速於健全之硝基股，得一極顯著之證明。

以間二硝基苯在酸性媒介劑中執行還原處理，能使其轉化為間苯二胺 (m-Phenylen-diamin)：



(1) 詳細說明：Cobenzl, Chem. Ztg. 37, 299 (1913); 又參閱 Ullmann,

係一工業重要之二酸性鹽基，經重氮化處理(Diazotierung)能生褐黃色染料 Vesuvium 及俾斯麥褐(Bismarckbraun)。井水中所含至微量亞硝酸鹽類可用間苯二胺測證之。

磷及對硝基苯胺係由苯胺經硝化處理所製造。以苯胺對於氧化處理具敏銳之感應性，故須設法保護其氨基，最簡單之方法為執行乙醚化處理。取乙醚苯胺執行硝化處理各按處理之條件乃可製得鉅量磷或對位化合物。乙醚基得於硝化後經鹼化劑之處理將其除離。對硝基苯胺又有一種簡單之製法，係取對硝基氯苯(p-Nitrochlorbenzol)(由氯苯 Chlorbenzol 經硝化處理所製成)與氨當高溫度加壓使生複分解所製得。

關於硝基胺能致使鹵素減弱其結着力之作用觀前第 107 頁。

以苯胺上氨基基本來僅具微弱之鹽基度，故祇須有一個硝基之輸入，即能強行將其壓低。三種硝基苯胺均係極弱之鹽基類，僅得在超量酸中能溶解成鹽類。當硝基苯胺之本體呈強橙黃色者，而其純潔之化鹽則均係無色體。按此可知游離氨基能致使極純淨約近無色狀之硝基苯生色彩加深(低色團 bathochrome)作用，然受鹽化處理，使不飽和之三價氮素轉化為銨系氮素後，乃又完全歸於消滅。

三種硝基苯胺以磷位化合物之鹽基性最弱，對位化合物次之，而以間位化合物為最強。

在此種事實中，即可表明一種對於全部芳香族化學有極重大關係，及得以解釋上述鹵素受磷或對位硝基胺何以生減弱結着力作用之原理。此蓋係由磷及對位位置具遠較強於間位位置之相逆勢力所致。至於是項現象之透澈解證則迄今尚未達到目的。然由於 1,2 及 1,4 位置之密近關係(Thiele)亦足以稍稍予吾人以接近之悟解矣：



三種硝基苯胺所具不同的鹽基度得用次述試驗表演之。弱鹽基類化合物之普通性質——與弱酸類化合物同——為其祇能於有超量酸類存在時——相等的當有超量鹼金屬存在時——方得穩定存在於水溶液中。如以水加入是項溶液將其沖淡，則按質量作用定律產生加水分解作用。在本種情形下則可由其產生黃色色彩而藉得表示鹽基之特徵，再則以硝基苯胺之難溶於水性，故又得自其分泌晶體現象表演其弱鹽基性。鹽基愈弱，則其於加水分解時所需加入之水量必愈小。

試驗： 取三種硝基苯胺各 0.6 克——此物在任何試驗室中均有供給——分貯三枝試管中，各加 3 立釐米濃硫酸併用玻箸調攪使溶解成液，所得無色溶液注入三只各貯有 200 立釐米水之燒杯中。磷硝基苯

胺已有一部分自黃色溶液中分出，具稍較強鹽基性之對位化合物則雖仍呈溶解狀並不分泌，然已自變呈黃色，至於間硝基苯胺之溶液則仍保持原來無色狀。

四 苯 胍⁽¹⁾

在一厚壁式約容 2 呎之承濾液杯中貯以 20 克硃砂溶於 400 立釐米水之溶液，另加以 40 克新鮮餾集之硝基苯，經不息的強調攪（最佳宜用下端裝有廣闊木片之調攪器）在 40 分鐘內徐徐以 60 克鋅粉（至少具 75% 純度者）加入。同時以冰塊投入杯中使杯內溫度最高不至超過 10°。

既將鋅完全加入，更繼續調攪 10 分鐘——硝基苯之臭味宜完全消滅——乃立即在吸濾漏斗上經吸引將氫氧化鋅濾離。濾集液（溶液一）注於燒杯中。氧化鋅渣在漏斗中用 400 立釐米具 45° 溫度之水洗滌，洗滌之手續如次，先不施吸引將水注滿漏斗中，經小心的調攪然後執行微弱之吸引使水能徐徐濾過為度。直至將近濾畢之際乃得施以強吸引，併用一玻璃瓶塞將濾集殘渣加以壓捺（溶液二）。兩次所得水溶液分別存蓄，各加 120 克精粉狀食鹽使其完全溶化，於是苯胍（Phenylhydroxylamin）即漸成精細絮狀晶體析出。是項懸濁液浸坐於冰水中約 $\frac{1}{2}$ 小時，乃經強吸引濾集，在陶盤上乾燥之。由於少量曾加易沸石油之苯中執行複結晶處理，乃得完全純淨，能保持若干時間不變，呈有光澤氈毛狀輻針形之苯胍晶體。熔點 87°。對於繼續應用並不需要特殊之清理，製獲之乾燥物質量計為理論計算之 75—80%。

(1) E. Bamberger, B. 27, 1347 (1890); A. Wohl, B. 27, 1432 (1890).

由於溶液一所得製品普通質地較純，此外則並無他種需將第一及第二兩溶液分別處理理由之存在。未經複結晶處理之製品最多僅有一二天即已生分解。

苯胺尤以其溶液切忌與皮膚相接觸，多數人遇之能生極重之黃水瘡，然亦有人並不發生侵感者。

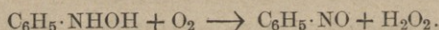
使硝基化合物還原為芳基胺，又經證明以氫硫化銨之酒精性溶液當冷卻度亦能用作極優適之還原劑。〔Willstätter, B. 41, 1936((1908))〕

曾用氯化汞浸蝕之鋁亦具與鋅粉相同之效用。是項附有汞齊之鋁（按 H. Wislicenus）——最佳宜呈粗砂粒狀者——亦能在醚或酒精溶液中生還原作用；所需之水宜徐徐滴入。各種硝基化合物之受還原性均各不同，鋅粉在中性媒介劑中之效率適能使大多數硝基化合物達到該級還原度。

不純淨之苯胺係一極易變化性化合物，雖在深色密栓之瓶中亦僅得短時貯藏即行分解。純淨之苯胺則能長時藏貯於乾燥器中。

由對硝基甲苯（p-Nitrotoluol）經用鋅粉在沸熱酒精中還原製成之對甲苯胺（p-Tolylhydroxylamin）則與其根本體不同，係一頗為穩定之化合物。

芳基胺類均屬弱鹽基類，在稀酸類中能溶解成鹽類。苯胺所以具變化性之原理，係由三種影響，蓋為空氣氧素，鹼金物及酸類之作用所致。尤以不純淨之製品在空氣中至易氧化成亞硝基苯，得由其刺激性嗅而測知苯胺之已在分解進行中。受鹼金物之接觸，在大多數情形下能促進上述現象，普通名之曰自氧化作用（Autoxydation）之速率，同時產生過氧化氫，計如次列方程式（Bamberger）：



然以亞硝基苯與苯胺能縮合成氧化偶氮苯（Azoxybenzol），故於苯胺之分解物中即有是種物質之存在。同時受鹼金物之作用解除水分乃又產生偶氮苯（Azobenzol）。至於酸類之反應則另述於後。

一切胺衍生物之具 $\text{R} \cdot \text{N} < \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{H} \end{matrix}$ 符號者均具與該本體相同之還原性。

試驗： 取苯胺一刃尖量溶解於 2 立釐米溫水中！加一滴硝酸銀溶液及數滴氨水以試驗其還原性。

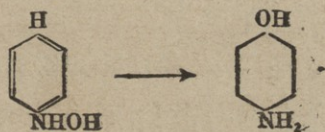
試驗： 苯胺轉化為對氨基酚（p-Aminophenol）⁽¹⁾作用 取苯胺 2.2 克（1/50 克分子）徐徐注加於一由 10 立釐米濃硫酸及 30 克冰配

(1) Bamberger, B. 27, 1552 (1890).

成，併用冰冷卻之混合物中。

加 200 立釐米水稀釋，煮沸(10—15 分鐘)至取受煮物少許用重鉻酸鹽溶液測試不復具亞硝基苯而僅係具醌(Chinon 卽苯二酮)之嗅味時爲止。待溶液冷卻後加以 2 克溶解於水之重鉻酸鹽，貯入一裝有斜傾向下冷凝器之燒瓶中，以水蒸汽鼓入使所生苯二酮和同餾過。在本項反應中所以能產生苯二酮之原理觀後第 304 頁。燒瓶內之殘渣另行測驗
 氨反應。

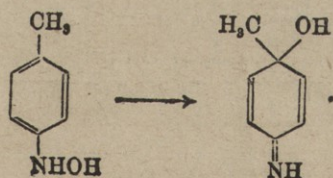
具特殊可注意之價值者實爲芳基胍類受噴物酸，尤其在溫熱時所生之變化作用。如於 NHOH 基之對位位置上並無何種基類之結着，則能生轉位作用化爲同素異性之對氨基酚，例如苯胍計按次列方程式：



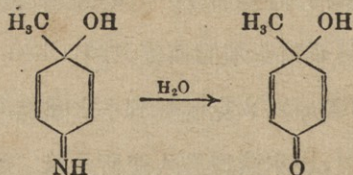
由於此種重要反應乃獲得一種方法，可以直接自硝基苯經還原以製造對氨基酚，此物蓋係製造染料之極主要中間產品。按法取曾加濃硫酸之酒精性硝基苯溶液用鉛陰極執行電解處理所得。在是項現象中可由上述處理法證明硝基苯於酸性溶液中受還原作用亦能暫時產生苯胍。此處因賴其強大轉位速率得防止其繼續還原爲苯胺。

在上述方法中並未能將對氨基酚析出，而係經氧化使其化爲苯二酮。

如於 NHOH 基之對位位置上業已受他種基類之佔據，例如對甲苯胍，則其受強酸類所生接觸作用具另一種反應現象。蓋其氫氧基仍能自行移置於對位之碳原子上，乃生一種苯二酮狀物體：



此種“亞氨基苯酚”(Chinolimin) 含有極不耐受酸類侵感之苯二嗣式亞氨基，能生加水分解化為 NH_3 解除而代以氧素。

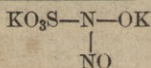


按此故由於轉位作用之終點乃得最簡單之醌酚 (Chinol)，具極易溶解於水性，呈無色狀之物體 (Bamberger)，其製造實習殊較難於醌。

試驗： 亞硝基苯胍 (Nitrosophenylhydroxylamin)⁽¹⁾ 取 2.2 克苯胍溶於 20 立釐米規定鹽酸中，經強劇之冰冷卻迅速取一由 1.4 克亞硝酸鈉配成之水溶液加入。立即發生白色針狀物之析出，經吸濾集獲用冰水洗淨在陶盤上吸乾。熔點 59° 。

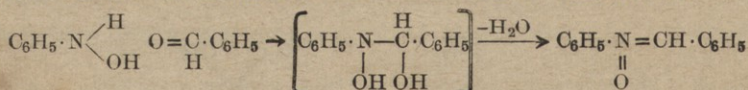
製成品溶於醚中，通以乾燥氮氣重使化為銨鹽沉泌。由是得再用 Fe^{+++} 及 Cu^{+++} 執行沉澱處理而製成不溶於水性之鐵及銅鹽 (又名 Cupferon)。

苯胍在本項反應中之性質有類乎一種第二胺。屬於亞硝基苯胍族之物質尚有所謂異硝胺類 (Isonitramine) 及氧化氮亞硫酸鉀 (Stickoxydkaliumsulfit)，



再按亞硝基苯胍能製為銨鹽類及其在分析術中用作鐵及銅之試藥性，則是項化合物實又表示酸類之性態。

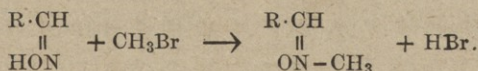
苯胍與醌類例如苯甲醌亦能生與亞硝基苯 (觀次一製造法) 類似之縮合作用：



具是種式樣之物質名曰“亞甲硝基化合物”(Nitron)。其產生與由醌類及胍長成脞類之情形具平行的進行性。

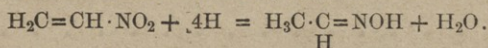
(1) Bamberger, B. 27, 1552 (1890).

此種亞甲硝基化合物與醛肟類(Aldoxime)之硝基醯類屬於同一類物質——雖則在 C₆H₅ 位置上係由一烷基所替代——亦能由立體異性之 β-醛肟類與鹵化物生復分解作用產生之：

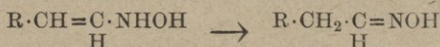


由苯胺及苯甲醛製成之亞甲硝基化合物至易自其組織成分之酒精溶液中製得，係美麗結晶形物體。

另一可注意點，則為一種與硝基苯具同構造式之成油氣族硝基化合物，硝基乙烯(Nitroäthylen)受還原所生之反應。由是乃得乙醛肟(Acetaldoxim)：

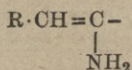


取極易製造之苯硝基乙烯(觀前第 161 頁)執行是種處理，亦生同樣反應產生苯乙醛肟(Phenylacetaldoxim) $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \begin{array}{c} \text{C}=\text{NOH} \\ \text{H} \end{array}$ (Bouveault)。總之由於此兩種硝基乙烯類均先產生一與苯胺同類之衍生物，然又立即轉化為穩定之肟式體：



在苯核中以其具有三個隣近之二重鍵，已達到其最完全之飽和度，故不復能得同樣之轉位作用。NHOH 基推出核外，至於核之“芳香性”構造式仍得保持不變，

由於相類似之關係，故可知何以迄今不能製成具次列構造式之簡單“脂肪族苯胺”(Aliphatische Anilin)之原理。



五 亞硝基苯

取新鮮製成之苯胺 12 克坐於冰冷混劑中，徐徐加以 50 立釐米濃硫酸及 250 立釐米水使生迅速溶解，於是再加 500 立釐米冰水，冷至 0° 將反應燒瓶繼續冷卻及經搖盪，再加以亦曾冷卻，由 12 克焦鉻酸鈉與 200 立釐米水配成之溶液，是項溶液宜自一滴液漏斗速行注入。不久即有亞硝基苯(Nitrosobenzol)成黃色結晶形絮狀物分出。用一小吸引漏斗吸集，用水洗滌二次，將沉澱連同濾紙投入一燒瓶中，再以水蒸汽鼓

導使易揮發性之亞硝基苯餾過。所生綠色蒸汽已能凝結於冷凝器中，成約近無色度之晶體塊，於蒸餾完畢時將冷凝器中水流停止，經小心的蒸汽通導，使其熔融落集於承受器中。濾集之亞硝基苯在陶盤上擦乾，在貯氯化鈣之真空乾燥器中（不宜用濃硫酸！）使達完全乾燥度。取少量乾燥物質貯於試管內用小量醚洗淨（綠色溶液色彩！），再行乾燥以之執行熔點檢定測驗。亞硝基苯至 68° 能自熔解成一綠色熔融物。

自雙倍量酒精中執行複結晶處理即能製得完全純粹，可以耐久之亞硝基苯。

芳香族亞硝基化合物亦得自第一胺類經氧化處理製造之，然迄今僅知有一種氧化劑能生妥易之本項反應，是為過硫酸（即卡羅氏酸 Carosche Säure）：

試驗：⁽¹⁾ 取 18 克精粉狀過硫酸鉀在研鉢中當冰冷度加 15 立釐米濃硫酸研磨和透。經一小時之靜置將此項混合物傾於 100 克冰上，繼續冷卻加結晶碱中和之。取 100 立釐米苯胺水（2.8 克苯胺與 100 立釐米水之溶液）加入，於短時間後即生黃色亞硝基苯之絮狀沉澱，至先前經調攪之液體已呈澄清狀，乃可將沉澱吸濾集獲，復用水蒸汽蒸餾處理集獲較純之亞硝基苯。由是計能得約較多於所用苯胺半量之製獲物。

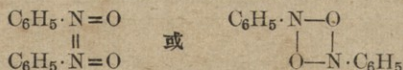
一切硝基化合物，除少數特例外，其 NO 基必均係結着於第三碳原子，例如亞硝基苯。一種脂肪族之代表例如亞硝基異丁烷（Nitrosoisobutan） $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{NO}$ 。

凡諸亞硝基化合物在固體狀態下均呈無色狀，⁽²⁾ 在溶解或熔融後則呈青或綠色。無色狀亞硝基化合物係具二分子性，係取亞硝基苯在液狀青酸中執行分子量檢定所測

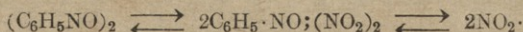
(1) Caro, Z. f. ang. Ch. 11, 845 (1898); Baeyer, B. 33, 124 (1900): 34, 855 (1901).

(2) 亦有特殊之例外物，例如對亞硝基苯胺二甲烷（p-Nitroso-dimethylanilin） $\text{ON} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{N}(\text{CH}_3)_2$ 及其同類之鹽基，則雖當固體狀態亦呈美麗之翠綠色。觀後第 310 頁。再則大多數實硝基類亦呈同樣之性態。

得 (Piloty)。二個分子之 NO 基互相成鬆疏之結着，或有如次列符號式之一：



當其溶解或熔融後，其結晶組織破裂，乃隨溫度之增高，離解為有色之單分子體。其性態殊與著名之過氧化氮至相類似：

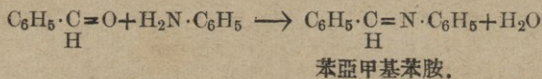


按上述之事實可知 NO 基實係一極強之色彩傳播質(發色團 Chromophor)。與一種不發生光吸收作用之基質，例如異丁基 (Isobutyl) 相結合即生青色亞硝基碳氫化物。亞硝基化合物雖具強烈之色彩然並非染料，蓋以其缺乏與纖維結合所需之“助色團”(Auxochrome) (例如 NH_2, OH) 故也。

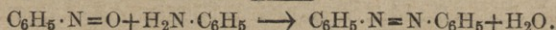
亞硝基於多種情形下與醛基類相似，即謂醛類中所含具強反應性二重鍵 $>\text{C}=\text{O}$ 所能產生之複分解作用，大部分均得施行於亞硝基類之二重鍵 $-\text{N}=\text{O}$ 上。

關於此種事實之例證，另述於以下亞硝基苯與苯胺之縮合作用中。再則亞硝基苯又能與胍及苯胍生複分解作用，茲不多述。

醛類與第一胺相處理能生水分之解除而化合為所謂亞氨基類 (歇夫氏鹽基) (觀前第 167 頁) 例如：



亞硝基苯與苯胺亦按同樣反應化為偶氮苯。

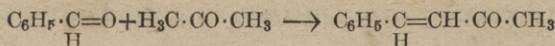


試驗：(1) 取 1 立釐米苯胺溶於 3 立釐米冰醋酸，加以 1 克亞硝基苯溶於 10 立釐米酒精之溶液。受微熱則色彩變呈暗褐色。繼續在沸煮之水蒸釜中浸蒸 10 分鐘加以數立釐米水，待冷則偶氮苯結成橙紅色小葉狀晶體分出。濾集用具 50% 強度之酒精洗滌，在陶盤上擦乾，計其熔點 68° 。偶氮苯至易自少量酒精執行複結晶處理提淨。

由於上述方法乃得簡易製造混合(不對稱的 unsymmetrisch)偶氮化合物，併得優良之製獲量。例如取亞硝基苯及對甲苯胺即可按上述手續製為對苯偶氮甲苯 (p-Methyl azobenzol 又名對甲基偶氮苯)。

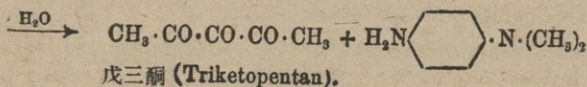
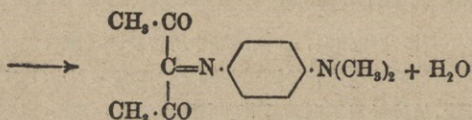
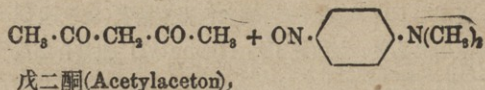
當醛類與具強反應性之甲基或次甲基能縮合成不飽和之酮類，例如：

(1) A. Baeyer, B. 7, 1328 (1874).



苯亞甲基丙酮 (Benzalacetone)

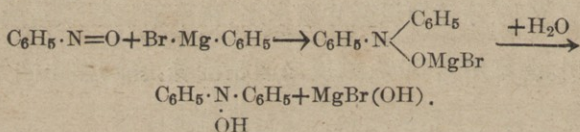
芳香族亞硝基化合物亦能產生類似之反應。然必須遇具極鬆結着性之氮原子方得互相反應，故與普通簡單酮類如丙酮，即不復能達目的。至其縮合物當然即係氮亞甲基類。利用此種縮合反應乃得產生 1,2,3-三酮類 (1,2,3-Triketone) 之合成法 (F. Sachs)，例如：



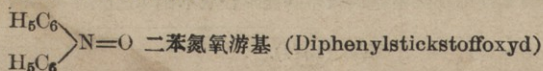
是項反應之最後一步，係由氮亞甲基類受酸類之侵感至易分解為碳壘基化合物及第一鹽基類所致。

按此可知縮合處理之實用，為使次甲基轉化為 $> \text{C}=\text{O}$ 股。同樣之效率亦可以亞硝酸與酮類相處理，即生類似之反應而達到目的（參閱由甲乙酮 (Äthylmethylketon) 合成製造丁二酮 (Diacetyl) 法)。

最後一點則為亞硝基苯亦能取以執行格李那特氏反應。與溴化苯鎂 (Phenylmagnesiumbromid) 相遇，能按尋常作用化為一種具強反應性之二苯胍 (Diphenylhydroxylamin)：



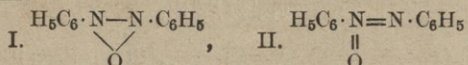
二苯胍與苯胍相同，最佳得用氧化銀使生除氫作用。此處僅能使一個氮原子自 OH 股解離，所生紅色結晶形物體含有具四價性之氮素，由其反應作用表示其係一游離基質，與過氧化氮相似。按其符號可知其所以得自過氧化氮衍生之理由，蓋係由過氧化氮之一個 O 受兩個 C_6H_5 取代所成：



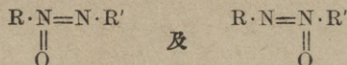
試驗：由苯胺及亞硝基苯製造氧化偶氮苯 (Azoxybenzol) 法

取 1 克苯胺加入一由 1 克亞硝基苯及 10 立釐米酒精配成之溶液中，經振盪更加數滴強苛性鉀溶液(1:1)，在水蒸釜上蒸灼數分鐘。將黃紅色液冷卻，用玻箸磨擦，反應物即成黃色晶體分出。以氧化偶氮苯已熔於 36° 故由過飽和溶液中每易分泌為油狀體。自微量酒精或易沸石油執行復結晶處理(注意宜先留有接種晶體!)即能得約近無色，呈極淡黃色之純淨物質。

氧化偶氮苯所以具弱色彩與偶氮苯紅色不同之原理，由於老式 I 能得較為明顯之解釋，實較安格李氏(Angeli)所列之新式 II 為易於通曉：

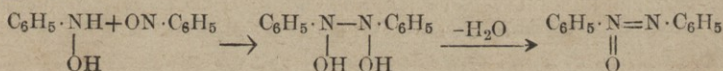


然按諸事實則確有兩種同素異性體不對稱氧化偶氮苯之存在(安格李氏)，計為：



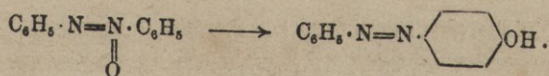
故得藉以證明 II 式之正確。

上述縮合作用之機紐殊頗明顯，實與自苯胺及醯類產生亞甲硝基化合物(第 176 頁)之原理相同：



至氧化偶氮苯對於偶氮苯及聯氨二苯之關係，詳述於次一章之註解中。

此處尚有一點需加敘述者，則為氧化偶氮苯受濃硫酸侵蝕所生可注意之轉位作用；由是乃生對羥偶氮苯(p-Oxyazobenzol)，實為酸性偶氮染料(Azofarbstoff)之母質也(Wallach)。



六 聯氨二苯及偶氮苯

甲 聯氨二苯

取一能容 1 呎之圓燒瓶牢裝一窄管式安許刺氏分餾管(第 33 圖)。側部管用一小段橡皮管與一斜置之李比希氏冷凝器相連接，其連接不宜過於密近，總以圓燒瓶仍能執行劇烈之振盪不致相掣肘為適合。安許刺氏分餾管之直立支管用軟木塞栓閉，關於還原所需之鋅粉即自此灌入瓶中。

裝置完畢取 50 克苛性鈉溶於 150 立釐米水，趁熱更與 50 立釐米酒精及 41 克 ($\frac{1}{3}$ 克分子) 硝基苯和同注入瓶中。經劇烈之振盪先取 6—8 克鋅粉加入，繼續振盪待此第一次劇烈之反應告終，乃更續取鋅粉加和，至反應混合物自行達到沸煮度止。所宜注意者為是項複分解反應不宜過於劇烈，然又不宜執行冷卻致生暫時中止作用。

瓶內物體先呈紅色(偶氮苯)，至既有適量還原劑發生效用後，終乃變呈淡黃色。按法計需 100—120 克 (75% 純度) 鋅粉。如反應先期中止，則宜於沸煮之水蒸釜上灼熱之。

瓶內物體必須不息的保持於劇烈振盪度，俾使沉重之鋅能始終與有機物質相接觸。

已經還原至將近完畢及在水蒸釜灼熱之混合物另取 500 立釐米酒精注和，乃將受沸熱分泌之聯氨二苯(Hydrazobenzol)悉行溶化。瓶內全部物體須於沸熱度用吸濾漏斗濾過(事前須將附近之燈火悉行熄滅!)，迅即取 50 立釐米熱酒精洗滌瓶內容，併即賴以洗滌遺集濾紙上之剩餘鋅粉。濾集液靜貯一栓閉之吸濾瓶中待其冷卻，更可用冷混劑強冷以增進其結晶作用，經數小時之冷卻乃用吸濾漏斗施以強吸引濾集，再用具 50% 濃度之酒精分數次洗滌所濾集呈約近無色狀之反應物，至濾過液

不復具鹼性反應爲止。由不過多之熱酒精執行迅速的復結晶處理，即能得完全無色純淨之聯氨二苯。熔於 124° 變呈黃色。以聯氨二苯具強大之自氧化作用，雖於不斷的工作製造時亦所不免——在真空中妥行乾燥——故僅得在嚴密封閉，蓄有 CO_2 或 N_2 之玻璃瓶，更佳在熔封之管中，方得保存稍久不致發生色彩。

所得粗製品之製獲量計爲 20—25 克，可以直接供繼續製造實習之用。

乙 由聯氨二苯製造偶氮苯

一. 用除氫處理法 取 10 克溴 (=3,2 立釐米) 徐徐滴入一由 6.0 克 NaOH 及 75 立釐米水(即等於 75 立釐米具 2 規定之 NaOH 溶液) 配成，用冰冷卻之溶液中，配和完畢取與 9.2 克聯氨二苯(1/20 克分子) 溶於 60 立釐米醚之溶液混合注入小分液漏斗，經 10 分鐘之振盪，使醚溶液與水溶液分離後，將醚蒸去即得橙紅色小葉狀之偶氮苯 (Azobenzol)，得自少量酒精復結晶提淨。熔於 68° ，能得悉量的製獲量。

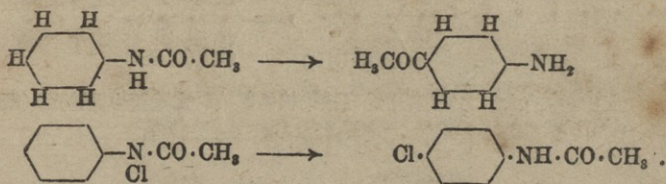
再如取曾加苛性鹼金物之聯氨二苯酒精溶液以空氣經數小時之通導亦能產生優良製獲量之偶氮苯。

二. 用比例解裂處理法 (Disproportionierung) 取 1—2 克聯氨二苯貯試管中在小火上灼熔。橙紅色之熔融物小心繼續灼至所生苯胺開始沸煮爲止。待冷則紅色偶氮苯自行凝固雜和於苯胺中，可用水振盪將鹽基離除併用氯石灰反應檢測，至偶氮苯則可按上述方法自酒精溶液中執行復結晶處理提淨。如於取鉅量聯氨二苯執行復分解時求析得相當的苯胺，則可用稀醋酸處理與偶氮苯分離 再取是項苯胺之醋酸鹽

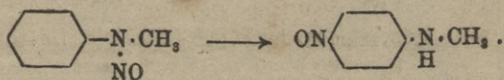
在未加鹼金物之前務必呈澄清狀；一切先時結晶分出之氫氯化物必須先行濾離。

游離之聯苯二胺得自熱水或少量酒精行複結晶處理提淨。

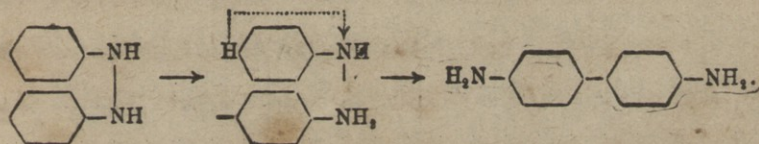
聯氫二苯受礦物酸之接觸作用能轉位化爲同素異性體聯苯二胺——於 1846 年由俄國化學家齊寧氏 (Zinin) 所發明——之原理係由其分子努力於轉變達到一種能較弱，即謂較飽和之狀態所致。茲試更取他種具同樣現像之物質，即謂其一個結着於氮素之取代分將其結着位置與一核上氫原子，尤其爲在對位位置上之氫原子相移換之物質羅列如次。屬於此者計有苯胺磺酸之轉化爲氨基苯磺酸 (第 196 頁)，苯胺之轉化爲對氨基酚 (第 174 頁) 再如乙醯苯胺轉化爲對氨基苯乙酮 (p-Amino-acetophenon) 及自 N-氯乙醯苯胺 (N-Chloracetanilid) 之轉化爲對氯乙醯苯胺 (p-Chloracetanilid)：



此外又如往後所述之芳香族亞硝酸類 (Nitrosamine) 之轉位作用例如：

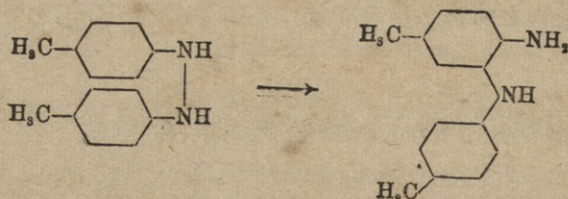


按同樣情形在聯苯二胺反應中 $\text{HN} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ 基能自氮素解落轉化爲 $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ 移着於失去一個氫原子之對位隙位上。



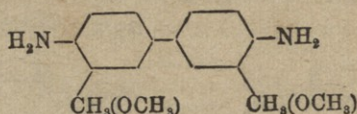
有一點極宜注意者則爲此移轉之基不能使其離解爲“游基”，而僅得實行於分子性結合之力範圍中。

在兩個苯核之對位上均受有取代分之佔據者，則更能明顯的表示芳香族聯氫化合物之移轉，與上列轉換反應呈類似之進行性。按此照例不復能產生聯苯鹽基，蓋以卸落之基連同氮素與另一氮素發生作用而結着於隣位上；於是乃生隣氨基二苯胺 (o-Amino-diphenylamin) 之衍生物，例如：



此種同素異性體式名曰“半轉位作用”(Semidin-Umlagerung) (P. Jacobson)。

聯苯二胺及與其具類同產生性，自磷硝基甲苯及磷硝基大茴香醚 (o-Nitroanisol 又名磷硝基甲苯醚) 衍生所成之聯苯鹽基類二甲聯苯二胺 (Tolidin) 及聯甲苯醚二胺 (Dianisidin 又名聯大茴香醚二胺)

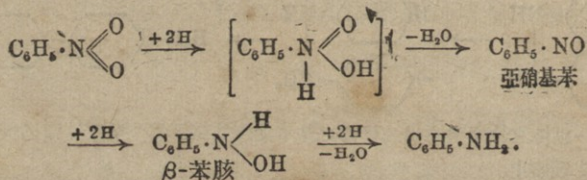


均於染料工業中有大量之製造，用為直接染棉偶氮染料之重要中間產品 (觀後第 297, 300 頁)。

硝基苯還原法之機要

芳香族硝基化合物之還原反應，不僅於純粹科學並於工業界亦具異常重要之關係。自石煤膏提獲之碳氫化物，至硝化處理發明後方得開始加以利用；使苯衍生物上硝基股轉化為胺基，在工業界中即以製苯胺，實為無數染料及藥學製品之製造原料；與苯胺相關連者尙有其同系物甲苯胺，二甲苯胺，萘胺 (Naphthylamin) 等物。

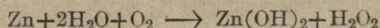
自硝基苯長成苯胺之原理，係先由具強反應性之氫素加着於硝基股，硝基股之氧素與氫素化合為水除離，受氫之繼續侵感乃生正式之結着。此種現象並非簡單反應，而實須經過數項中間變化級方能達到最後之目的：



然則何以在苯胺製造條件下並不能獲得亞硝基苯或苯胺，則因此類中間產品之還原速率遠較大於硝基苯本體所致 (F. Haber)。

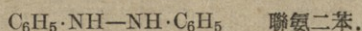
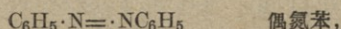
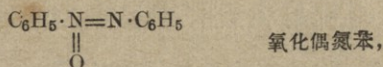
在中性或鹼性溶液中，反應之進程偏傾向於苯胺之產生。可取硝基苯調混於氯化銨溶液用鋅粉還原所得。如同時有一種能收受游離氫素之物質存在，則鋅粉即使水分解

而自行化爲 $Zn(OH)_2$ 。所用收受氮素之物質以分子性即尋常氧素已極適用，乃自化合爲過氧化氫(M. Traube):



在本處所述之情形中，則係以硝基苯代替氧素(試列其反應方程式!)。由是當合度的處理手續，即能保持於苯核之還原級。

如反應媒介劑係呈鹼性，則能產生數種由兩個分子硝基苯其氮素互相結着之物體。計爲



由最和平之方法，取硝基苯與甲醇鈉(Natriummethylat)之甲醇溶液相煮理，能得最優美之氧化偶氮苯製獲量(Zinin); 甲醇錫則自行轉化爲蟻酸鹽。試用方程式解釋之。

因氧化偶氮苯極不耐受強還原劑之侵感，故於應用鋅粉及苛性鈉溶液或氮與硝基苯處理時乃直接還原爲偶氮苯及聯氨二苯。此三種均具“配對式氮素”之還原物均互相具極密之發生關係。

試驗： 氧化偶氮苯之還原爲聯氨二苯 取 1 克氧化偶氮苯溶於 5 立釐米酒精灼至沸煮度加 3 立釐米具 50% 強度之苛性鈉溶液，經振盪又加 2-3 克鋅粉。最初先生偶氮苯之紅色色彩，經久煮則液色彩復自消滅，與硝基苯之還原反應同。既已達到此點乃可用一小吸濾漏斗濾過，再按前述本章甲之方法將聯氨二苯析出。

兩個分子之結連於氮素，係產生於氧化偶氮苯長成之際，由前本章甲所述試驗情形即得極明顯之表演，蓋此物係由苯核及亞硝基苯當有鹼金物存在時，即謂在是項全部同系物之產生條件下，異常容易長成。當還原時所生第一步不能析離之亞硝基苯，在反應進程中，每當其產生之際立即受苯核之截奪結合。

由是乃得解釋芳香族硝基化合物受還原時何以能產生此類重要，奇特，具有配對式氮素物質之原理。本項現象在工業界中之重要關係在賴以合成製造聯苯二胺及其同類之鹽基類。

亞硝基苯之電解還原法可用愛而學氏(K. Elbs)所著『用電解法製造化學製品之實習舉例』(“Übungsbeispiele für elektrolytische Darstellung chemischer Präparate,” Halle a. S. 1911)書中所載方法處理殊爲妥易。

肆 磺酸類

一 由苯及硫酸製造苯一磺酸

在一約容 200 立釐米之燒瓶中貯以 150 克液態發煙硫酸之含有 5-8% 硫酐量者，瓶外用水冷卻，經妥善之振盪徐徐加以 45 立釐米 ($\frac{1}{2}$ 克分子) 苯，當以苯注加時所宜注意者，為每次注加後必須待起始浮於硫酸面上之苯經振盪悉行溶化，然後再繼續添注。是項磺酸化處理約需時 10-15 分鐘。於是將反應混合物自一滴液漏斗徐徐經調攪注入一貯有 3-4 倍容量用冰冷卻之飽和食鹽溶液燒杯中。經片時之靜置或更佳宜用一具銳角之玻箸磨擦燒杯壁部，即有呈脂光澤葉狀苯磺酸鈉 (benzolsulfonsaures Natrium) 之晶體分出，經久貯乃生一濃厚之結晶漿。吸濾集獲復用軟木塞或橡皮塞將濾集之沉澱捺堅，再用飽和食鹽溶液少許洗滌兩次。在濾紙或陶盤上吸乾，是項具空氣乾燥度之物體磨成精粉，置烘箱中灼於 110 度，至達完全乾燥為度。製獲量約 100 克 (含有 NaCl)。

求提淨所得粗製品可取 5 克自純酒精執行複結晶處理，將雜質除去 (雜和之食鹽不溶於酒精)。

如欲提獲同時副產之二苯磺 (Diphenylsulfon = Sulfobenzid) 可取 30 克精粉狀粗製鹽與 50 立釐米醚相和溫熱，趁熱經吸濾濾過，濾集之沉澱再用醚洗滌。將醚溶液蒸發即得小量結晶形物體，得自易沸石油複結晶提淨。熔點 129°。

欲製造苯磺醯氯 (Benzolsulfochlorid) 可取上述鈉鹽 60 克 ($\frac{1}{3}$ 克

分子) 與 80 克精粉狀五氯化磷相和, 在通風櫥中置活潑沸騰之水蒸釜上灼理 $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ 小時。待冷將反應物徐徐注入一貯有 600 立釐米冰水之分液漏斗中, 經多次之振盪使氧氯化磷悉行分解, 更經一小時之靜置乃用醚將所生苯磺醯氯抽出, 用少量氯化鈣乾燥之, 待醚蒸去後在真空中蒸餾之。主要部分於 $120-124^{\circ}/12$ 毫米餾過。純淨之苯磺醯氯能凝結於冰水中。

苯磺醯胺(Benzolsulfamid) 取 10 克精粉狀碳酸銨貯一磁皿中, 加以約 1 立釐米苯磺醯氯, 先行研和, 經勻妥之調攪在小火上灼熱, 至苯磺醯氯之臭味完全消滅為止。待冷加水, 在吸濾漏斗上濾過, 用水洗滌多次乃以酒精加入使其溶解, 再以沸水注和於酒精溶液, 至其呈混濁狀乃生複結晶作用析出。熔點 156° 。

苯磺醯羥肱酸 (Benzsulphydroxamsäure)⁽¹⁾ 取 10 克鹽酸羥氨 (salzsaures Hydroxylamin 又名鹽酸胍) 溶於適量沸熱甲醇中, 在迴流冷凝器下蒸餾, 當灼熱度以一由 3 克鈉及 60 立釐米乙醇之溶液徐徐加入。待冷將析出之食鹽經吸濾離除, 乃以 8.5 克苯磺醯氯徐徐加入此含有游離羥氨之溶液中。先在水蒸釜上將大部分醇蒸去, 析出之氫氯化羥氨又經吸濾除去, 濾集之液當中溫度在真空中乾燥之。乾燥後之剩餘物各用 15 立釐米純醚煮理三次, 併合之醚抽出液置無蓋之皿中, 待溶液自行蒸發後, 苯磺醯羥肱酸即分泌為葉狀結晶體, 用少量冷三氯甲烷浸理再行吸濾集獲。熔點 126° 。

按同樣方法可取普通市上出售價格低廉之對甲苯磺醯氯(p-Toluolsulfochlorid) (係糖精 Saccharin 工廠之工業副產品) 製得同系之甲苯基化合物。

(1) Piloty, B. 29, 1559 (1896).

立釐米容積之燒瓶中貯以 40 立釐米濃硫酸 (比重 1.8) 及 200 立釐米甲苯, 在沙蒸釜上灼至煮沸。蒸發之碳氫化物至冷凝器 K 即行凝結, 滴經一小漏斗匯集於附設之集水管 H 中。集水管之蓄水部分約較低於其側部洩導管 10-15 釐米之譜, 下口又接套一洩水管塞, 當集水管內蓄集之液體達到側部洩導管高度時又復返流入燒瓶中。反應時所生之水連同甲苯蒸汽揮發逸入冷凝器, 受冷又連同甲苯凝結滴落匯集於集水管中, 以水較重於甲苯故沉於底部而甲苯則浮於水上。集水管外部更圍裹一鉛製蛇形管, 以冷水通導使其冷卻, 待管內既已集有適量之水乃可隨時將洩水管塞放開, 將水洩入小量筒中。經 5 小時之煮理計約產生 18 立釐米水, 其一部係由硫酸, 另一部分由於反應 (12.5 立釐米) 所成。

煮畢待冷, 以 12.5 立釐水加入燒瓶, 則瓶內物即生凝固作用。取出在陶盤上妥行壓捺將甲苯及磷甲苯磺酸吸除, 遺剩之對磺酸水化物溶於小量熱水, 復加以三倍容量之濃鹽酸。析出之晶體在一耐酸濾器上吸引濾集, 用冰冷之濃鹽酸洗滌, 再按同樣方法複結晶兩次。終貯入蓄置苛性鉀之乾燥器中, 至該雜有微量炭質尚呈弱灰色之晶體完全不含鹽酸為止 (測驗!) 熔點 $104-105^{\circ}$ 。製獲量於三次複結晶後約得 50 克。

本項製品用於乙醯基股定量檢定法 (第 80 頁)。

三 β -萘磺酸

取 64 克萘 (Naphtalin) 與 45 立釐米 = 80 克純濃硫酸之混合物貯於一不蓋閉之燒瓶中, 在油蒸釜中約經 4 小時之灼理於 $170-180^{\circ}$ 。稍稍冷卻之溶液小心經調攪注入 1 坩水中, 貯於一大磁皿中灼至煮沸, 取不過稀之石灰漿 (由約 70 克消石灰所製成) 中和之。在大吸濾漏斗中

濾過，愈熱愈佳，濾入一先曾經溫熱之吸濾瓶中，用熱水將濾集之沉澱洗滌三次，濾過液如遇需要可再用褶襖濾紙清濾一次，在磁皿中用直接火灼理，至取受灼物少許用玻箸磨擦能凝結成晶體漿爲度。將溶液靜置過夜乃行吸濾將分泌之 β -萘磺酸鈣 (β -Naphthalin-sulfonsaures Calcium) 濾集，經壓捺復用微量水沖洗之。求製造鈉鹽可取鈣鹽溶於熱水以濃鹼溶液加入，至呈不消滅之鹼性反應爲止。趁熱將分泌之碳酸鈣吸濾離除，用水沖洗，濾過液貯磁皿中用直接火灼熱，至熱溶液中已有晶體之開始分泌爲止。經靜置於冷處數小時後將晶體濾集，更將母液蒸濃，經久時之靜置又可自此濾得第二次之結晶物，兩次晶體併合在水蒸釜上乾燥之。製獲量 75—85 克。

另有一種極優良之方法能直接由於組織成分以製游離之 β -萘磺酸 (β -Naphthalinsulfonsäure) 者，可參考 O. N. Witt, B. 48, 751 (1915) 之專論。該法頗宜與本法交互應用。

四 由苯胺及硫酸製造氨基苯磺酸

在一乾燥燒瓶中貯以 100 克濃硫酸經振盪徐徐加以 31 克 ($\frac{1}{2}$ 克分子) 新鮮餾過之苯胺，此項混合物在油蒸釜中灼於 $180-190^\circ$ ，至取一小部分受灼物加水沖淡，及加苛性鈉溶液不復有苯胺之分泌爲度 (4—5 小時)。稍自冷卻之反應混合物經調攪注入冷水，即生氨基苯磺酸 (Sulfanilsäure) 之結晶分泌。濾過，用水洗滌，再自水中或經加動物炭少許執行複結晶處理提淨。製獲量 30—35 克。

在工業中係使苯胺僅與一克分子 H_2SO_4 約當同上之溫度相熔合，故實係得一酸性硫酸鹽 (“乾灼法” Backverfahren)。試以此種亦能適

用於試驗室之方法與本處所述方法比較之。

五 2,4 二硝基 α -萘酚-7-磺酸⁽¹⁾ (萘酚黃 S)

取 50 克精粉狀 α -萘酚 (α -Naphthol) 經不息的振盪徐徐加入 200 克具 25% 濃度之發煙硫酸使生溶解。於是將其坐於油蒸釜中經 1 小時之灼熱於 125°。欲檢試 α -萘酚是否完全轉化為 2,4,7-三磺酸 (2,4,7-Trisulfonsäure), 可取小量試樣注於試管中約加 10 立釐米 H₂O 和透, 再以約 10 立釐米濃硝酸加入溶液復灼熱至近沸度。如該黃色溶液於冷卻時既不生混濁又無絮狀物之分泌, 即可將上述灼熔物取供製造萘酚黃 S (Naphtholgelb S) 之用; 否則尚須添加強發煙硫酸及重新灼理使 α -萘酚繼續轉化為三磺酸。

業已冷卻之灼熔物徐徐調和於 500 克碎冰中。濾過之褐色溶液和以 120 克硝酸(比重 1.4) 及經 $\frac{1}{2}$ 小時之溫熱於 50°。經 12 小時靜置於尋常溫度, 則大部分長成之二硝基萘酚磺酸(Dinitronaphtholsulfonsäure) 即自析出, 濾過自稀熱鹽酸中複結晶提淨。黃色小針形晶體先在陶盤上, 繼在貯有硫酸及苛性鉀之乾燥器中乾燥之。熔點 151°。製獲量約為理論計算之 85%。

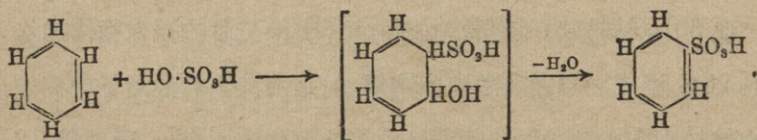
萘酚黃 S 按 A. Kossel 名之曰“金黃酸”(Flaviansäure)。以後用於蛋白黏膠素之析離術(觀後第 399 頁)。

解 義

芳香族化合物磺酸化處理之工業現象, 適與硝化處理成完全相對的事實。在兩種情形下均係自酸解除一個 OH 股與苯核之一個氫原子共同離去, 在此位置上乃結着一

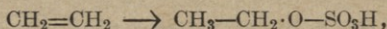
(1) D. R. P. 10785, Frdl. I, 327.

$-\text{NO}_2$ 及 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基。由於種種原理——參閱前第 107/108 頁所述情形——測知苯核之一個二重鍵受第一步之加着反應大概係呈次列之變化式：

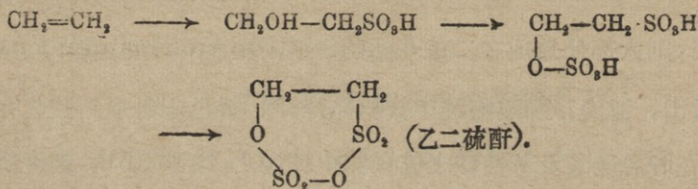


在括弧中之中間產物因苯核之仍欲恢復其穩定芳香族環系，乃解除水分而轉化為苯磺酸。

在脂肪系中則以成油氣類具同樣之原則，吾人必須取與苯衍生物相比較焉。乙烯當較低溫度(約 50°)能與濃硫酸加合為硫酸氫乙酯(Äthylschwefelsäure)：



觀此可知 H_2SO_4 分子乃成另一種不同的分解式。是種反應由於明顯的原由實不能產生於苯，蓋因苯仍須恢復其原來環系故也。然試以乙烯與發煙硫酸相處理則又生一種與苯相類似之磺酸化物，所謂乙二硫酐(Carbylsulfat)者，此物係由第一步所生醇磺酸(Alkoholsulfonsäure)與 H_2SO_4 發生酯化作用，繼又解除水分所成：

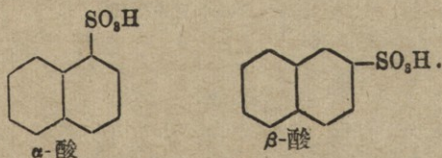


乙烯與硝磺混合酸亦生同樣反應而得硝磺硝基乙酯(觀前第 164 頁)。試問烷基磺酸宜用何法製造之？

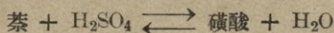
磺基代入芳香族化合物之難易與硝化作用完全相同，實與該物所具取代分之本性具密切關係。苯類難生磺酸化作用，甲苯及萘稍易，酚類及胺類特別容易。使硝基苯生磺酸化或使苯一磺酸再繼續執行磺酸化處理均頗難成功。必須增加所用硫酸之 SO_3 含量方能達到反應之目的。

以 NO_2 及 SO_3H 均屬於第二級取代分，故新加入之取代分乃結着於間位上。高濃度之發煙硫酸最後能使苯轉化成對稱式之苯三磺酸(Benzoltrisulfonsäure)。氯磺酸(Chlorsulfonsäure)與芳香族烴能縮合成芳基磺酰氯類(Aryl-sulfochloride)。

由於萘計能衍生兩種磺酸，是為 α - 及 β -萘磺酸：



萘核上所生取代反應可謂毫無例外，均必結着於具特強反應力之 α 位置上。鹵素及硝基酸之取代悉皆成 α -衍生物。磺酸化作用當然亦具同樣情形。如以萘在較低於前述之溫度下執行磺酸化處理，即能用作 α -磺酸之工業製造法。至於 β -磺酸則須當較高溫度方得產生，在此種條件下 α -酸仍又繼續的加水分解為萘及硫酸。在本處所用反應溫度(170—180°)時，磺酸化及加水分解作用間之平衡

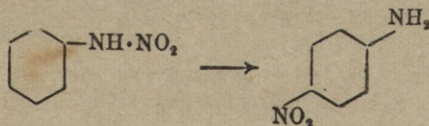


對於 α -酸偏向左方，而於 β -酸則強傾向右方進行。然因反應混合物中必均有 α -酸之含存，故 β -酸實亦必具有一種加水分解之平衡。

事實上如以 β -萘磺酸與(含水)硫酸相和灼熔，確能產生微量同素異性之 α -酸。

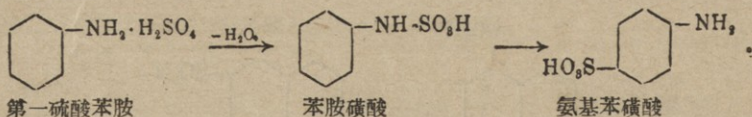
與此類似之情形亦可於酚磺酸 (Phenolsulfonsäure) 類，尤其為蒽醌 (Anthra-chinon 或名蒽二酮) 之取代反應中證見其與萘具異常相似之性態。惟其磺酸化作用遠較難於萘，因其在此處必須應用高溫度條件，故由是乃得產生用為茜素合成原料之重要 β -酸。至於昔日不能製造之蒽醌 α -磺酸 (Anthrachinon- α -sulfonsäure) 則現在工業界中亦已發明相當可以製造之方法及途徑矣。蓋如用汞加入磺酸化反應，即能生接觸作用，將其導向 α -取代也⁽¹⁾(R. E. Schmidt)。

苯胺特易受磺酸化作用，祇須取其硫酸酯灼理即得(乾灼法)。按此又可回憶及乙酸苯胺轉化為乙醯苯胺之作用。揆諸事實則一種在氨基上醯化之物質大概係先化為胺磺酸(Sulfaminsäure)，由是再按照著名之例證，例如苯胺之轉化為對氨基酚又如苯硝胺(Phenylnitramin)之轉化為對硝基苯胺等現像，具類似之進程



(1) 對於蒽醌之 β - 磺酸則似乎並非由 α - 酸轉位所成。

亦將其磺基移轉於對位上。



對於上述反應進程可用 α -萘胺(α -Naphthylamin)證明之,蓋此物之胺磺酸當較低之工作溫度可以析出集獲,至高溫度乃轉化為 1-氨基萘 4-磺酸 (1-Naphthylamin-4-sulfonsäure)(又名 Naphthionsäure)。

當執行磺酸化處理時除氨基苯磺酸外尚有微量對位化合物之產生,然並無若何可注意價值之存在。至於間氨基苯磺酸(Metanilsäure)則在偶氮染料工業中多製造為中間產品,係取間硝基苯磺酸(m-Nitrobenzolsulfonsäure)經還原所得。在工業上以萘系之氨基(及羥基)磺酸類具最大之關係,尤其重要者為取以執行重氮化處理或與重氮化合物執行配偶處理。由是乃得最主要之偶氮染料。

酚類亦具與芳香族胺類相同之易受磺酸化作用。故如當求使酚類受數倍之硝化處理,每可先將磺基輸入,然後用硝酸處理,則磺基至易解除而受硝基之取代。例如製造三硝基酚(即苦味酸 Pikrinsäure)即宜應用此法。

α -萘酚受磺酸化處理則 SO_3H -胺類易結着於酚核之 2- 及 4- 位置上。且亦能受 NO_2 之取代。以二硝基萘酚具易溶於水性,故在前五,所舉是否已有三個磺酸代入之檢驗法,即係根據此種原理。2,4-二硝基 α -萘酚(2,4-Dinitro- α -naphthol 又名馬齊烏斯黃 Martiusgelb)及其 7-磺酸在昔係屬極重要之黃色羊毛染料。

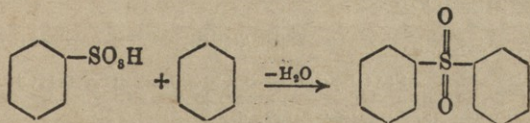
芳香族羥之磺酸類尤其以苯系之低級諸酸大多具易溶於水性及微弱之結晶傾向,故難於析離。磺酸類為有機化學中最強之酸類,與強礦物酸類相比較其親和力常數僅具至微之區別。其土鹼金屬鹽類普通均能溶於水,由於是項性質乃得於製造時賴以使其與超量存在之磺酸相分離,在前述 β -萘磺酸製造法中即已獲得應用。是項土鹼金屬鹽類在任何情形下,祇須取與碳酸鹼金屬鹽類相和煮理,即能簡易製為鹼金屬鹽類。更觀夫往後將述之製造實習,又可知是項鹽類與鹼金屬物相和灼熔,即行轉化為酚類。受稀熱礦物酸類又或受過熱熱水蒸汽之處理,則諸芳香族磺酸類悉行返分解為羥及磺酸。

一種能直接製造游離磺酸類之方法已備述於前實習例二。

氨基磺酸類中兩個取代分之電化學性均呈可注意之減弱度,與氨基乙酸或磷氨基苯甲酸式之氨基羧酸相類似。然在苯胺中則以其本來即係一弱鹽基性物體,故所加入之磺酸胺乃具超過氨基之親和力。氨基苯磺酸與礦物酸之水溶液不復能生鹽類,然反易與鹼金屬物化合成鹽。且又至易應用鹼金屬物水溶液執行滴定分析,而氨基脂酸類則僅能於酒精性溶液中方得執行是項滴定法(Willstätter)。

於製造苯磺酸時有一種副產物磺(Sulfon)所謂二磺者之產生。藉此可以測見一種擴展之磺酸化反應,係由已長成之苯磺酸按照磺酸之性質繼續與苯發生作用同時解

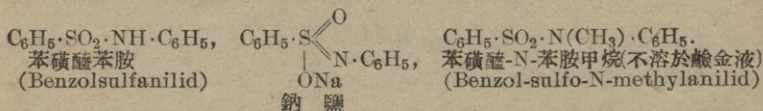
除水分所成：



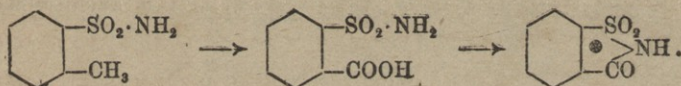
磺類均係中性，結晶形，具弱反應力之物質，亦能由於硫化物經強烈之氧化而長成。一種二倍磺類即為安眠劑蘇福那而(Sulfonal又名丙酮縮二乙磺)(符號!)。

關於磺醯氯類及磺醯胺類。由於苯磺酸能轉化為其氯化物及胺基化物之情形，得藉以指示吾人在此處亦能製造與羧酸類同樣之衍生物。磺醯氯類之反應力較弱於碳醯氯；故如苯磺醯氯得用水蒸汽蒸餾處理，其大部分並不發生分解縮過。

往往可將胺製成磺醯胺以作其特徵；凡屬於本種物質類之物體均具強大之結晶能力。再於製造實習中求分析各種不同胺類時，亦多利用其對於磺醯氯之反應為析離之方法。僅有第一及第二胺類能與磺醯氯生復分解作用。第一胺類之磺醯胺均能溶解於鹼金溶液即藉此將其析離，再經繼續的強加水分解處理乃又得使其分解為游離之磺酸及胺(Hinsberg)。故第一鹽基類之磺醯胺實均係酸類，其鹽類大概係由一種“醇體式”(Enolform)衍化所成，其所含具強陰性-SO₂-基實能輔助其長成。

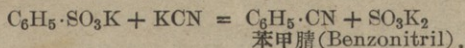


甜味素糖精亦係自一種磺醯胺衍化所成；此物係由磷甲苯磺醯胺(o-Toluolsulfamid)用高錳酸鹽處理使其CH₃-基氧化為羧基，再用強鹽酸使生環結合作用所得：

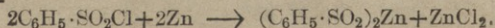


由於上列符號可知糖精由其所含亞胺基氫原子實係一酸類；其鈉鹽即為溶解性之甜味素。

如取一種磺酸之鹼金鹽與氰化鉀或亞鐵氰化鉀相和執行乾蒸餾處理即生碳素合成作用而產生一種腈類例如：

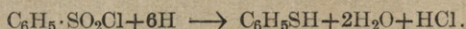


磺酸類係具實際不能還原性，而磺醯氯類則可用金屬最佳用鋅使其還原為較低氧化級之亞磺酸類(Sulfinsäure)；且係直接化合為鋅鹽：



苯磺醯脲肪酸——由苯磺醯氯及脛氨所成——之鹼性分解，按以前所述情形可知其亦係還原為亞磺酸(Piloty)。

磺醯氯受初生氫素之強還原處理能產生所屬之硫醇類(Mercaptane)：



再如亞磺酸類亦能使其產生同樣之還原作用。

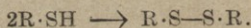
硫酚 (Thiophenol) 取一裝有安許刺氏分餾管與迴流冷凝器栓連之圓燒瓶坐置於沸煮之水蒸釜上，以 20 克精粒狀錫及 50 立釐米濃鹽酸貯入瓶內，再自滴液漏斗以 8 克苯磺醯氯滴入。至主量之錫溶解後，乃用水蒸汽鼓導將所生硫酚餾過，用醚將其抽出，在硫酸鈉上乾燥之，然後再施以蒸發處理。蒸剩之硫酚再經蒸餾至 173° 悉行餾過。

是項具強烈惡臭之物質僅得在優良之通風櫥或臭室中處理之。最須注意者不宜將其觸及手及衣服，蓋以其臭味能終日沾着不散也。

含硫之醇類均係顯著之酸類。脂肪族硫醇類之鹼金屬遇水能生極強之加水分解作用，至於芳香族硫酚則能用鹼金屬及酚酞試藥執行精密之滴定分析。尤以其黃色鉛及無色汞鹽足為其檢驗之特徵。

試驗： 取醋酸鉛及氯化汞之酒精性溶液各加以數滴硫酚。

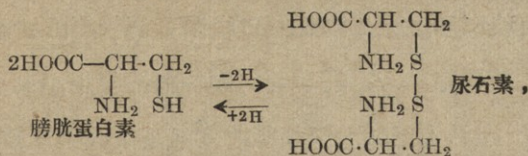
最可注意者則為結着於硫之氫原子具極易解除性(與 H_2S 同)；受空氣氧素或極弱氧化劑之侵感，諸硫醇或硫酚能立即轉化為二硫化芳基或烷基(Aryldisulfide, Alkyl-disulfide)：



試驗： 取數滴硫酚置於錶面玻璃上，加數立釐米極稀氨溶液，在水蒸釜上蒸乾(通風櫥!)乃遺留一油狀物體，待冷凝固：二硫化二苯(Phenyldisulfid) 熔點 61° 。

二硫化物受還原處理能收受氫素重行返化為硫醇類。

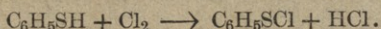
一種遵守此種關係之生理方面實例，是為膀胱蛋白素—尿石素(Cystein-Cystin)之轉化作用：



此外又有“穀胱尿石素”(Glutathion)(Hopkins),一種叁縮氨酸類(Tripeptide),係由尿石素(或胱胱蛋白質)之 NH_2 -基再呈醯胺狀與穀酸 (Glutaminsäure) 之一個羧基⁽¹⁾相結合,而其羧基則又與氨基乙酸之 NH_2 基相結合所成。

尿石素屬於蛋白質之構成質;實習製造係取角素(Keratin, 由毛髮及角所得)執行酸加水分解處理所成。

芳香族硫酚類遇氯素能復分解化為氯化硫芳基 (Zincke); 氯化硫苯 (Phenylschwefelchlorid)係一具強反應能力之深紅色液體(Lecher):



硫醇類受強氧化作用又能反化為磺酸類。

伍 醛類

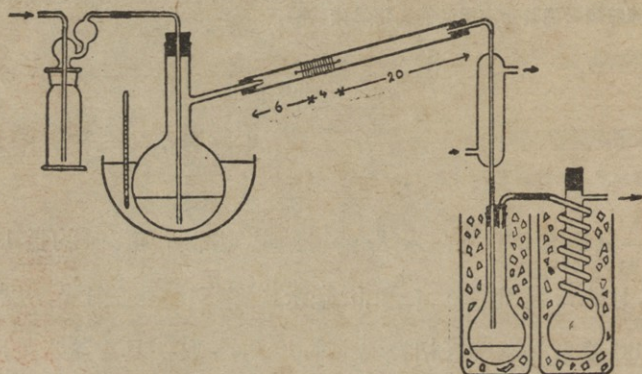
一 甲醛⁽²⁾

取一只能容 250 立釐米之分餾瓶,其側部所具支管約長 10 釐米微向上灣,且將管端引成具 1—1.5 毫米內穿徑度之毛細管,用軟木塞與一約長 30 釐米之燃燒管相栓連(第 50 圖)。取一具 4 釐米長度之銅絲網捲塞入燃燒管,至約離毛細管口 6 釐米距離處。燃燒管較高一端口部又用軟木塞與一具中號大小,向下垂直之冷凝器(最佳宜用蛇管冷凝器)相接合。冷凝器之下端管口又接連兩個連貫之受器,此項受器於工作時必須深浸坐於冷混劑中。第二個受器之短支管與一吸引唧筒相銜接。分餾瓶深坐於水蒸釜中,較準至 $46-47^\circ$,乃以 100 立釐米甲醇灌

(1) 與 NH_2 基隔離之一個羧基。

(2) Tollens, B. 19, 2133 (1886). 關於一,二,及三,之解義另行連同試驗詳述於後第 207 頁。

入，用一插有玻導管之橡皮塞將瓶口栓閉，導管須直插至瓶底，賴以吸入空氣。既已裝置完畢乃將燃燒管內銅絲網捲先用小火小心灼熱，徐徐灼至紅熱度反應乃入正軌。至是須將空氣流之吸過度較至銅絲網捲雖不復經繼續灼熱仍能呈弱紅熱狀為標準。應用上述設備及手續可以完全避免爆炸之發生。當較低之水蒸釜灼熱度（42—44°）已能達到甲醇空氣混合體之爆發限度，然爆發火焰僅得達到毛細管口為止，蓋以自此由瓶內噴出之氣流速率甚強故得阻止其返吸入瓶。（試與本生燈相比較，是項燈亦祇於氣流噴激過緩時方生返吸之弊）。



(第 50 圖)

至所有木精悉已蒸發後，在兩個受器中計得蓄集 110—115 立釐米具 30—32% 強度之甲醛 (Formaldehyd) 溶液；更有一小部分甲醛又得另接連一貯有水之第三個受器集獲之。

次述者係當執行氣體反應時所宜注意之數點。

使一克分子甲醇執行除氫處理計需 $\frac{1}{2}$ 克分子氧，故按 1 容分醇計需 $\frac{1}{2}$ 容分氧或 2 容分空氣。按此則化學量之混合物每 1 容分甲醇必須有 2 容分空氣之含存或即等於 28.5% 甲醇。以容量與分壓力係成正比，而木精之汽壓適達大氣壓之 28.5%，故須將蒸

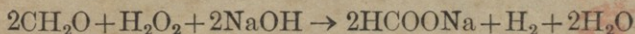
發溫度較準至約達 210 毫米水銀柱壓度為標準。各種著名物質在不同溫度之壓度可自 Landolt-Börnstein 二氏所著之「物理化學表」(Physikal-chem. Tabellen) 1923 年出版之第五版, 1927 年出版之續編卷一及 1931 年出版之續編卷二檢得之。

然因本處所舉之簡單設備並不能達到 CH_3OH -蒸汽之完全飽和度, 故須應用稍較高之溫度。

所得甲醛溶液之含量檢定法 用移液管吸取 5 立釐米溶液滴入量

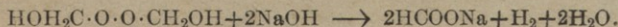
瓶, 加水灌成 50 立釐米。由此汲取 20 立釐米注入一具 250 立釐米容量之三角瓶中加以 30 立釐米約具 3% 濃度, 併先曾用酚酞試藥精銳較至完全中和性之過氧化氫及 30 立釐米規定氫氧化鈉溶液振盪和透。

靜置片時即生自行溫熱及氫素逸離現象, 且逐漸猛烈, 最後經短時之溫熱使反應達完畢度。溶液待冷再加酚酞試藥用規定鹽酸滴定之。所消耗之鹼金物計如次列方程式:



而得以表示甲醛之含量。例如在反應時計消耗 22.5 立釐米 NaOH , 則該 20 立釐米 (=2 立釐米原來溶液) 中計含 $22.5 \cdot 30$ 毫克 = 0.675 克甲醛, 即謂是項溶液計具 33.8% 濃度。

在此項可注意之反應中, 每由 2 分子 H_2CO 之加合於過氧化氫而長成一中間產物具 $\text{HOH}_2\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ 之構造式, 過氧化二羥甲烷 (Dioxymethyl-peroxyd), 此物亦能析離為結晶體, 然遇鹼金物則非常易於分解為羧酸鹽及氫素:



[詳細記載可參閱 Annalen 431, 301 (1923).]

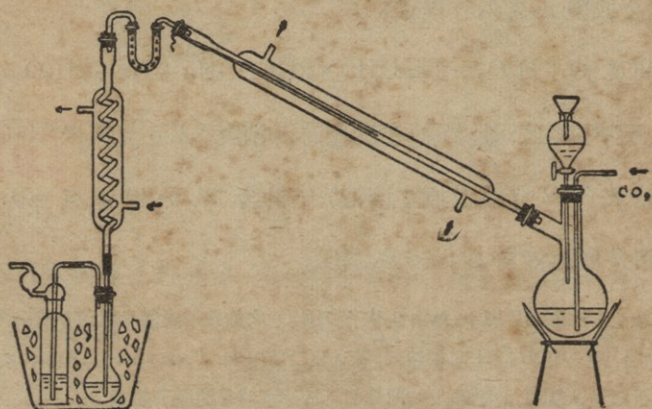
關於用氫檢測甲醛之方法觀後第 211 頁。

簡單之醛類能與中性亞硫酸鹽復分解為羧亞硫酸鹽; 同時產生游離之鹼液, 如用滴定法將所生鹼液量滴定亦能藉以測定其含量。

二 乙醚⁽¹⁾

甲 由乙醇製造法

最佳宜用一能容 1½ 呎具有廣闊側部支管之燒瓶；或亦可應用一具不過短頸部及密裝一安許刺式分餾管之圓燒瓶以相替代。側部支管連接一斜置之大李比希氏式冷凝器；燒瓶頂口栓一穿有二孔之橡皮塞，一孔插一具 0.4 釐米穿徑之長玻管以能插至瓶底為度，賴此得自貯二氧化碳鋼筒（應用限制活門）以二氧化碳通入瓶內。另一孔中則插一具長柄之滴液漏斗。冷凝器之另一端栓着一 U 形 CaCl_2 管，再與一蛇管冷凝器相銜接（第 51 圖）。此蛇管冷凝器又接着兩個連合組列之受器，各貯以 100 立釐米純醚，坐浸於新鮮配成之冰食鹽混劑中；試驗之溫度始終不宜超過 -10° 。第一個冷凝器內用線繫一溫度計懸置於管內線賴



(第 51 圖)

輾木塞之密栓夾牢，溫度計之水銀球約位於管之中央點。全部器械之一

(1) 本處所舉之方法一部係按 Wertheim, Journ. Am. Soc. 44, 2658 (1922) 及 Fricke u. Havestadt. Z. ang. Chem. 36, 546 (1923).

切連接處必須具完全嚴密度。當工作時以具 $5-10^{\circ}$ 之水通注於冷凝器，在冬季可直接應用自來水，至炎熱之季則須先將自來水通經一外部用冰冷卻之蛇形管。

燒瓶中貯以 125 立釐米酒精(2克分子 C_2H_5OH)另加一由 150 立釐米(=270克)硫酸及 250 立釐米水配成之混合液，先約取三分之一加入，灼熱至沸煮。剩餘之主量稀硫酸再加水 100 立釐米及 200 克焦鉻酸鈉溶和，趁熱貯入一滴液漏斗，併須將漏斗管柄完全灌滿。既將漏斗裝上乃可將溶液較呈勻和之液流徐徐注入沸煮之酒精，由所生反應熱之供給乃可停止繼續灼熱。以中強度之二氧化碳氣流通過，即能使熱液中所含已長成之乙醛 (Acetaldehyd) 排離，俾得避免受繼續氧化之侵感。(乙醛之汽壓當冷凝器溫度仍極高強，通導過於迅速能阻止其凝結；須至受強冷卻之受器中方能凝集)。

重鉻酸鹽溶液之注加速率，以較至能使瓶內混合液雖不受灼理仍得始終保持沸煮度為宜，冷凝器內之溫度計上宜呈 $25-30^{\circ}$ 。

如因瓶內所具超壓致重鉻酸鹽溶液不復能自行注落，則可改用一T形管通導 CO_2 ，一枝照舊通入瓶中，另一枝則用橡皮管通至滴液漏斗頂相連接，藉 CO_2 之壓力乃得使重鉻酸鹽溶液勻和注落。(橡皮管上宜套一螺旋簧夾，俾於添灌滴液漏斗時將管夾閉)。

如缺少 CO_2 鋼筒之供給亦可用一新鮮裝備之啓潑氏 CO_2 氣發生器相替代，然以求使所生 CO_2 氣流能超過燒瓶內壓度起見，宜於器頂口栓插一灌有稀鹽酸之溢昇管。

約經 30 分鐘即已能將重鉻酸鹽溶液完全注入瓶中，更繼續通導 CO_2 ，約 10 分鐘乃將乙醛悉行排出。於是先將受器卸開，然後將 CO_2 鋼瓶之管塞旋閉。

因溶集醚中之乙醛雖經分級精餾並不能使與溶劑分離，故宜將其轉化為結晶形氨基乙醇 (Aldehydammoniak)。按法取兩個受器內集

獲之物體併合貯於一小承濾液杯中，用冷混劑冷卻之，乃自一鋼筒將氨氣通入；所用通導管宜取一直式 CaCl_2 -管，其廣闊管部深插液中，併宜常常左右搖動俾所生晶體得勻和之分佈，承濾液杯口覆一穿有一孔之鍍面玻璃，紙板或銅絲網。以有醚之蒸發故一切附近燈火須悉行熄滅！

如缺乏 NH_3 鋼筒之供給，則可取濃氨溶液貯於圓燒瓶中經灼理以產生氨氣（所用噴燈必須加以蔽護！）；併宜先導經一貯有苛性鉀或優良苛性石灰之乾燥塔乾燥之。所需 NH_3 之應用量可按次述情形計算之（宜稍用超量）。

求不至耗廢過多之氨，宜先加考慮，究須應用若干呎氮方能使與所生最高製獲量（60 克）之乙醛悉量結合。60 克乙醛計為 $60/40=1.36$ 克分子計得 30 呎（何故？）。更加以壓力及熱度之影響，平均約須扣除 10%，故約需 33 呎 NH_3 以供應用。鋼筒氨氣流之校定，宜以 NH_3 氣校定於規定的通過速度，通入 42 立厘米曾用甲基橙着色之規定鹽酸中（在量筒中量準），用錶測準其中和所需之時間，併同時測錄氣泡之速率（用貯濃 KOH 或水銀之小數泡計）。在此時間內所記錄之氣泡數，計約得 1 呎自鋼筒噴出之氨。既已校準乃可保留之以供其他應用。

計需按上述 NH_3 量之 30 倍通入乙醛之醚溶液，再經一小時之靜置俾達結晶完畢度，乃將傾離之液體少許注於試管中重行通導氨氣，測視其是否尚有沉澱之繼續發生，如並無沉澱分泌乃可將氨基乙醇用吸濾漏斗濾集。終用純醚洗滌數次，先置濾紙上，繼置入不真空之硫酸乾燥器中乾燥之。乾燥之製成品能久藏於嚴密封閉之貯器中，不精純之製品則於數日後即生解化變呈褐色。製獲量 50—60 克。

求製純淨之乙醛可取 25 克氨基乙醇溶解於水，另取 30 立釐米濃硫酸及 40 立釐米水配合之冷溶液加入，執行蒸餾處理，使蒸發之氣體通過一 U 形 CaCl_2 管及一優良蛇管冷凝器，蒸餾瓶坐於水蒸釜上灼熱， CaCl_2 管如當外部劇冷時亦宜微微溫熱。因防制乙醛之自氧化作用須於蒸餾之前先以 CO_2 氣灌滿全部器械內，再因乙醛之汽壓甚高故當處理將畢之際又宜再以 CO_2 氣緩緩通入。乙醛已沸於 21° 故受器須浸

坐於冰食鹽冷混劑中強行冷卻，受器口部又宜用軟木塞與冷凝器直接栓合。

關於醛類之試驗觀後第 207 頁

乙 由乙炔製造法

雖則在製造實習中僅有前述甲法得有實用，然本項工業上重要，由乙炔(Acetylen)執行加氫處理以製乙醛之方法實亦有引用之價值，宜常時實試之。(1)

取 5 克氯化汞調入一由 110 立釐米水及 50 立釐米濃硫酸配成之熱溶液中，待大部分溶解後，將全部物體貯於一大振盪瓶(Schüttelbirne)(第 55 圖第 374 頁)中，通以乙炔和同搖盪片時。所用乙炔係自碳化鈣所製得，先經重鉻酸鉀及硝酸銅溶液洗淨，蓄集於一約容 10—15 呎，內貯飽和食鹽溶液之氣量計中。在振盪之前必須先以乙炔經片時之通導，將瓶內空氣排除。

往往亦可用一直坐於振盪機之厚壁玻璃瓶以供執行吸收處理之用；既用 C_2H_2 將空氣排除後乃將插有通導管之橡皮塞用鐵絲牢縛於瓶口。

在 2—4 小時內計能吸收乙炔達 10 呎之多，乃漸生無色含有汞素中間產物之分泌。通導完畢後改貯入圓燒瓶中，坐於巴百氏漏斗上灼熱，併通以水蒸汽使生分解；同時即有乙醛溜過，執行本項工作即可應用類似甲法所備器械處理之。最後又須改用 CO_2 以代水蒸汽。受器則坐浸於冷混劑中，內貯醚以收溶溜過之乙醛。自醚溶液使乙醛化為氨基乙醇及再製為純淨之乙醛等手續同前甲法。製獲量 5—6 克。

(1) 本處所述方法係由德國哥汀根 Göttingen 化學實驗室研究所得。

三 由二氯甲苯製造苯甲醛

按照前述一氯甲苯之製法(第 101 頁)以乾燥氯氣通入 50 克沸熱甲苯中,至重量增多 40 克溫度增至 187° 爲止。此實即爲一氯甲苯之繼續反應也。

所得粗製二氯甲苯 (Benzalchlorid) 貯入一裝有迴流冷凝器之圓燒瓶中,加和 500 立釐米水及 150 克沉澱碳酸鈣 (或沉降石灰或精粉狀大理石) 併通以 CO_2 氣流,在油蒸釜上經 4 小時之灼熱於 130° (溫度計插於油內)。灼畢將瓶自油蒸釜中提出以水蒸汽吹入熱苯甲醛 (Benzaldehyd) 混合液使其餾過。

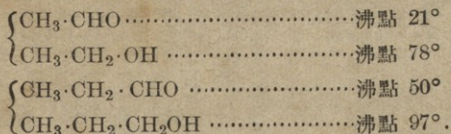
燒瓶內殘渣趁熱經吸濾漏斗濾過,濾集液加濃鹽酸使呈強酸性。待冷即有反應副產物苯甲酸(即安息酸 Benzoessäure) 結成有光澤之小葉狀晶體析出。經吸濾集獲由熱水執行複結晶處理提淨。熔點 121° 。苯甲酸遇水蒸汽僅具極弱之揮發性。

水蒸汽餾過物經兩次,各用不過多之醚執行振盪處理將液中含存之醛抽出,所得醚溶液每需稍行蒸濃,貯入一藥劑瓶中用玻箸調攪徐徐加以工業亞硫酸氫鈉(俗稱重亞硫酸鈉)溶液,於是乃生醛之加合物,漸自凝堅呈硬漿狀。將瓶栓閉經強劇之振盪使苯甲醛生悉量的結合(嗅味!),振盪時又宜常將玻塞啓開使常與空氣相接觸,處理畢經吸濾濾集,用醚洗淨乃再以超量碱溶液加入使固態鹽分解,併迅即行水蒸汽蒸餾使游離之醛餾過。沸點 179° 。製獲量 35—40 克(理論計算之 70%)。

是項製品具強大受氧素侵感性,故一切工作務必迅速繼續處理,不宜間斷。

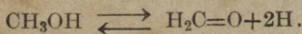
伍 一、二、及三之解義及試驗

低級醛類係無色具刺激嗅之液體，能溶和於水；中級醛類係呈液狀然並不易溶於水；至高級醛類則係固態結晶體。醛類之沸點較所屬之醇類為低：

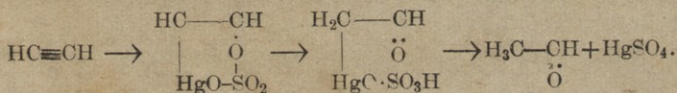


芳香族醛類均具舒適之嗅味(苦扁桃油 Bittermandelöl, 香蘭精 Vanillin, 茴香精 Piperonal)。

最普通之醛類製法，係自第一醇類卸去兩個氫原子所得(醛之西文字原意即為失氫醇 alcohol dehydrogenatus 之義)；自第二醇類按同樣原則乃得酮類 (Ketone)。因在製造工作中普通皆用氧化劑以提離其氫素，故是項現象有似一種氧化作用。實則醇類受接觸作用亦能使其分解為醛類及氫素，例如受鈹黑 (Palladiumschwarz) 之作用已於冷卻時，用銅則須於高溫度發生是項反應。銅對於甲醛製造法之參加關係(按 O. Loew) 係生使氫素卸離之作用(除氫作用)，至雜和之空氣則賴以供給氫素之燃燒，按次列方程式之反應除去：



物質之具三重鍵者，在硫酸性溶液中當有汞鹽類存在時，能與水之元素相結合，故按最簡單情形由於乙炔乃成乙醛，其手續已述於前，其反應則如次：

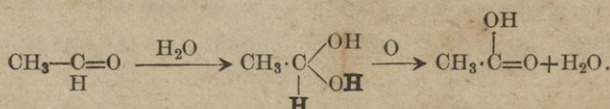


本項反應在工業上具極重要價值，用以製造合成醋酸。

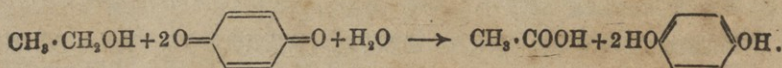
醛類均易繼續氧化，因此對於氨性銀溶液及費林氏試液具還原反應。

試驗一 取數滴甲醛或乙醛加數立釐米水沖淡，更加氨性銀溶液少許分貯於兩枝試管中。一管內加數滴氫氧化鈉溶液；立即分泌金屬銀。另一管當冷卻度靜置若干時間，復施以迅速灼熱亦生銀分泌作用。氨性銀溶液之氧化作用，受氫氧化鈉之影響能強行增速 (Tollens)。同時又可取費林氏試液檢測其還原現象。

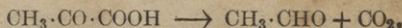
醛類受氧化即行轉化為酸類，此實即為醇類除氫作用之直接繼續反應也。反應之原理係由醛與水加合成水化醛 (Aldehydhydrat)，與氧化劑發生作用所致，而並非由於醛分子之本質所產生，例如：



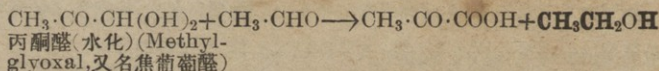
自乙醇經乙醛轉化為乙酸之過程在化學上名之曰醋酸醱酵 (Essigsäuregärung) 作用；醋酸微菌係利用空氣中之氧素以使與氫素相結合。往昔對於乙酸之產生認為係由氧素之活性所致，然事實並非如此，蓋實係由解除氫素所成，此得用實驗證明之。蓋如將空氣隔絕而以醌 (即苯二酮) 相替代，醋酸微菌亦能使醇轉化成乙酸。醌則因此加合氫素化成苯二酚：



乙醛在酒精性醱酵現象中所具重要關係之解釋如次 (C. Neuberg)，乙醛係由醱酵時之中間產物焦葡萄酸 (Brenztraubensäure) 生解除羧基作用 (Decarboxylierung) 所成：

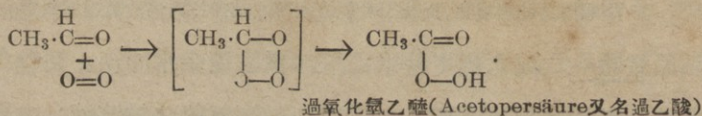


於是再按次列基本方程式之意義：

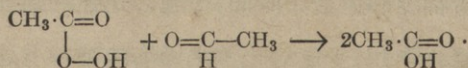


受相互的加氫及除氫作用乃生乙醇及新焦葡萄酸。參閱第 398 頁。

醛類均具極強之自氧化作用，即謂能與分子性氧素相化合。在此種情形下於真醛式 $\text{H}-\text{C}=\text{O}$ 所具強反應性二重鍵上，先與不飽和之氧素分子相結着，而生一種過酸類 (Persäure)：

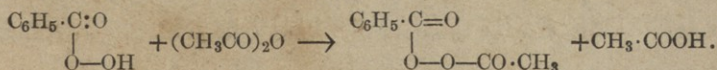


過酸類均係強氧化劑，與第二個醛分子發生反應乃成二分子酸：



醛類之自氧化作用即按上述情形進行，最後氧化成酸類。對於乙醛第一步產生之過

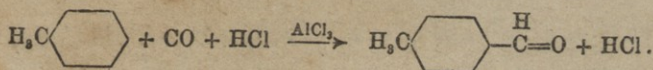
酸類，至易由於碘分泌現像立即證明之，蓋係由碘化鉀溶液受是項極強氧化劑之作用所致，至於能與氧素特別容易結合之苯甲醛，則又能用乙酐與所生過酸化合為過氧代苯甲酰乙醚 (Benzoyl-acetylperoxyd) 集獲之 (Nef)；



試驗二： 取新鮮製得之乙醛數立釐米貯於一用橡皮塞密栓之試管中，經數分鐘之振盪。取其一半注入稀碘化鉀溶液，另一半則加以 2-3 倍量水，用石蕊試紙測試所產生之乙酸。曾經加水之醛溶液經片時之靜置後，並不能使碘化鉀溶液生碘素游離現像。

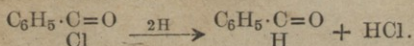
試驗三： 取 2 滴苯甲醛置錶面玻璃上，靜置空氣中約一小時。

自第一醇類製造醛類之方法最適宜於製造實習，尤以脂肪族宜用是法。簡單之芳香族醛類則宜自芳香族烴經氯取代處理，由所生芳亞甲基氯化物 $\text{R} \cdot \text{CHCl}_2$ (Arylidenchloride) 執行鹼性鹼化處理製成(苯甲醛之工業製法)。此外又有加脫滿一考黑二氏 (Gattermann-Koch) 按弗里特而及克拉夫脫二氏反應意義所發明之優美合成法，亦宜稍稍敘述於此。其法係取芳香族烴與一氧化碳及 HCl ，當有氯化鋁及氯化亞銅存在時，使生復分解所成(參閱後 [致]，五第 342 頁)。



一氧化碳亦得用氫氰酸(加脫滿氏法)或雷酸(用雷酸汞 Scholl 氏法)相替代，於是乃生亞胺或肟為第一步產品。

自酸類反化為醛類之作用，殊無普通反應之存在，大多數情形中每得自醚氯類用鉍接觸作用煽動之氯，與氯相取代而得醛類 (Rosenmond)：



另有一種製造之可能，其在多項合成處理中已得獲極有價值之效用者，蓋係取醇類用鉅量金屬鈉及少量酒精當灼熱度執行強有力之還原處理，亦能使其轉化為所屬之醇類 (Bouveault)，然後應用普通處理法再使其氧化為醛類。

試驗四： 用洋紅亞硫酸 (Fuchsinschweflige Säure) 之色彩反應。

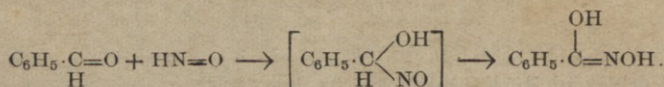
取洋紅一小粒溶於鉅量熱水使成一約具 0.2% 濃度之溶液，待冷

漸漸以強亞硫酸水溶液加和，靜置片時至生褪色現象為止。是項溶液在密封之瓶中能經久時之貯藏不變。於是乃可取甲醛及乙醛以測試某種強稀釋醛類溶液色彩反應之敏銳度。遇具難溶於水性醛類例如苯甲醛，則於試驗時可加酒精少許使其溶解。所用酒精亦須於應用之前先經測驗，蓋因酒精經久置，尤其受光之照晒，每皆有可測得量乙醛之含存故也。甲醛之色彩反應受強鹽酸之侵感呈純青色，而其他醛類受是項處理則每多完全將色彩消滅（甲醛與乙醛之區別法）。

洋紅亞硫酸之色彩反應能藉使醛類及酮類得一敏銳之區別。葡萄糖在稀水溶液中呈負性反應。關於色彩反應之原理可參考 B. 54,2527 (1921)。

試驗五：安格聯李米尼二氏反應 取數滴醛（任用何種製獲之醛）溶於小量絕不含醛之酒精⁽¹⁾中，加以約等量之苯磺醯脲脲酸（製法觀前 189 頁），如係脂肪族醛類則宜用雙倍量。經冷卻及振盪再加以約估準 2 克分子量 2 規定苛性鈉溶液，靜置 15 分鐘，於是以稀鹽酸徐徐注入，至溶液適達剛哥酸度，終更加一滴氯化鐵溶液。強烈之紅色色彩。

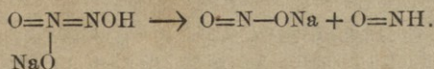
前於第 190 頁已曾述及苯磺醯脲脲酸受鹼金物之侵感，能分解為苯亞磺酸及具至不穩定性之氫氧化氮 $O=NH$ 。如於氫氧化氮產生之際同時有醛類之存在則能加合於羰基而生羧脲酸 (Hydroxamsäure)，由此即能與氯化鐵發生強烈之色彩反應，藉以指示醛之存在。



如試將氫氧化氮作為水化物擬為二脲氨 (Dioxyammoniak) $N \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{H} \end{array}$ 構造式，則

(1) 應用絕不含醛之酒精，當然僅於極主要之檢定試驗中具極大關係，蓋如測試一種不認識物質之是否具有醛類性則必須用此。

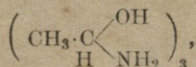
對於本項反應與醛類及脛氨產生醛肟 (Aldoxime) 反應所以一致之原理,由是益得明顯的解釋。氫氧化氮又得自酸式硝基胍鈉 (aci-Nitrohydroxylaminium) 受鹼性分解產生之 (安格聯氏):



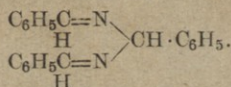
至於此具異常強大反應性醛類之他種反應:還原為醇類,化合為腙類 (Hydrazone), 肟類,縮脛脲類,重亞硫酸化合物,縮醛類 (Acetale),與氫氰酸加合成氰醇類 (Cyanhydrine) 等,略舉於此以備記憶。

試驗六: 與氨之反應 取製獲之甲醛 10 立釐米加以稍超量氨貯小玻璃皿中,在水蒸釜上蒸發之。蒸剩之無色結晶體係六次甲基四胺 (Hexamethylentetramin) $(\text{CH}_2)_6 \text{N}_4$ (又名烏洛特羅品 Urotropin)。是項複分解係呈悉量進行性。試按定量方法處理,併以所得結果與滴定法所測得者相比較。

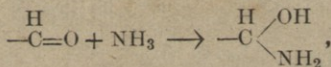
由於製造實驗證明乙醛與氨能加合成氨基乙醇



苯甲醛則能生偶氮三甲苯 (Hydrobenzamid)



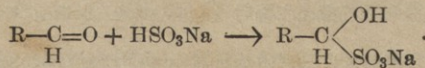
按此可知三個醛之反應物根本不同,然其產生之過程則皆係始自一種加合作用:



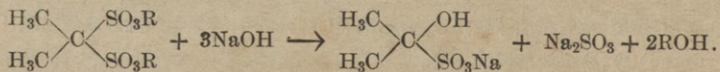
僅於乙醛能保持此種加合式,至其他醛類則又解除水分續行解化。

試驗七: 取數滴苯甲醛貯試管中,加以三倍量工業重亞硫酸鹽液經劇烈振盪和透,所分泌之結晶體係苯甲醛之重亞硫酸鈉化合物。

重亞硫酸鹽化合物之產生,計如次列方程式:



關於醛類及酮類重亞硫酸鹽化合物構造式之問題由 Raschig 及 Prahl⁽¹⁾ 二氏之研究計如上列符號解釋之。按此則實係屬 α -羥磺酸類 (α -Oxysulfonsäure) 之化合物，其磺基因受隣近羥基之影響乃呈疏弛之結着性。同時又有 G. Schroeter⁽²⁾ 氏按次述方法經加水分解使二甲基甲烷二磺酸 (Dimethylmethandisulfonsäure) 酯中解除一個磺基而得 α -羥基異丁磺酸 (α -Oxy-isopropylsulfonsäure) 之化合物，與重亞硫酸丙酮 (Acetonbisulfit) 並不一樣。



此處存在之矛盾點尙有待於解證焉。

以重亞硫酸鹽化合物遇鹼溶液或稀酸類受熱能自分解為原來組織成分，因此乃可利用以自混合物中提取醛類(及酮類)。

聚合作用 (Polymerisation)。簡單之醛類至易生聚合作用，無水甲醛本來不耐久時之貯藏，而係速即轉化成一種固態具高分子量 $(\text{CH}_2\text{O})_n$ 之非晶質物體，聚甲醛 (Polyoxymethylen)，當室內溫度緩緩受灼熱速即解化為簡單之分子。由於所製獲之甲醛水溶液 (福邁林 Formalin) 不能將其製為無水醛，當煮沸度方與水蒸汽和同餾過，且極遲緩。此蓋由甲醛能溶解成水化物 $\text{H}_2\text{C} \begin{cases} \text{OH} \\ \text{OH} \end{cases}$ 溶含於水中故也。

乙醛於貯藏時亦能漸行聚合成液態三聚乙醛 (Paraldehyd) $(\text{CH}_3 \cdot \text{CHO})_3$ ，沸於 124° ，並不自行分解。以少量鹽酸氣通入冷卻之乙醛則又能生同質異重體複聚乙醛 (Metaldehyd) 之結晶分泌。

試驗八 在一不過小之三角瓶中，貯以 5 立釐米新鮮餾集之乙醛，冷卻之加以一滴濃硫酸。待劇烈之反應告終，將所生三聚乙醛和水貯入一小滴液漏斗搖透，俾將硫酸除離，待液層分離，不溶於水之同質異重體醛沉降後，將其洩離(每亦有需用醚抽出法者)，用小量 CaCl_2 吸乾，再自一小分餾瓶蒸餾提淨。沸點 124° 。

反之如以三聚乙醛加數滴濃硫酸在水蒸釜上裝置蒸餾塔執行蒸餾處理，則又能使其轉化為乙醛。

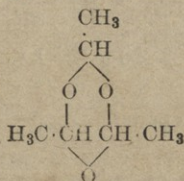
(1) A. 448, 265 (1926); Ber. 61, 179 (1928).

(2) Ber. 59, 2341 (1926), 61, 1616 (1928).

按上述方法可以隨時製備新鮮之乙醛。

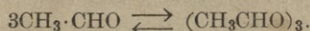
試驗九： 取純三聚乙醛按前述諸醛類反應測試之，氨性硝酸銀溶液，洋紅亞硫酸，重亞硫酸鹽等。均得負性結果。

由於蒸汽密度之檢定，測知三聚乙醛係乙醛之三倍量體。因其既不復具醛類之性態，故實宜將其列為一種三倍環狀縮醛之構造式：



(按此更可與乙炔聚合成苯之作用相比較)。

觀夫上述情形可知少量之濃硫酸既能使乙醛生聚合作用，又能使三聚乙醛生解除聚合作用。此處實具一平衡，遇濃硫酸能生增速性接觸作用：



當中溫度反應能強偏向右方進行。雖如上述情形，三聚乙醛與硫酸相遇能解除聚合化為乙醛，然其根本原理則實係由質量作用定律影響於平衡所致。蓋在次列之方程式中

$$\frac{C(\text{三聚乙醛})}{C(\text{乙醛})^3} = K$$

因平衡中所含微量乙醛不息的揮發逸去，分母之價值因此不息的減小，欲重行恢復其平衡度須將三聚乙醛之濃度亦行減小，乃生偏傾於三聚乙醛解除聚合之作用。雖則三聚乙醛頗能完全控制平衡度，然以單量體(Monomer)具有高大之汽壓，故仍得成爲一種製造實驗方法使生實際的悉量分解。

在低溫度則又能產生第二種同質異重體之乙醛，是即美麗結晶形之複聚乙醛也。

試驗十： 取數立釐米乙醛和以雙倍容量之醚沖淡，用冷混劑冷卻

之，取數個氣泡鹽酸氣通過。不久即生複聚乙醛分泌爲美麗針狀結晶體，吸濾集獲用醚洗淨；由於濾過液再經同樣處理又能生結晶作用而得第二次之製獲物。

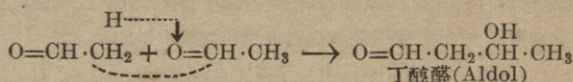
複聚乙醛亦具類似三聚乙醛之穩定性，新鮮製成者並無嗅味。亦不具醛類反應。當貯藏時漸生乙醛嗅，此實爲其漸自歸納入平衡度之明證。受灼熱能使複聚乙醛生悉量的

解除聚合作用。由於分子量檢定（在鹵中）測知複聚乙醛係具四分子性（Hantzsch）；再按勞愛及李拉格（Laue u. Bragg）二氏法由晶體光柵（Kristallgitter）測得之結果亦與此符合（Mark）。

在工業界製造之以代“硬火酒”（Hartspiritus）。

是項醛類之可逆性聚合性反應，實須與其在縮合作用下所生作用加以區別。如甲醛受極弱鹼金物（ $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 ）之作用能轉化為乙醛醛（Glykolaldehyd）及丙二醛（Glycerinaldehyd），更進一步又繼續轉化為己醣類（Hexose）之混合體（Buterow, O. Loew），費孝氏（E. Fischer）即自此析得所謂右左一果糖（ α -Acrose = d,l-Fructose）者。此處係由多個分子生碳素互相結着加合所成。甲醛在 CO_2 同化作用（Assimilation）中之關係。

另由所謂醇醛體縮合反應（Aldolkondensation）者亦能生碳素合成作用，能使一切醛類之具 $\overset{\text{R}}{\text{C}} > \text{CH} \cdot \text{CHO}$ 符號者，用稀鹼金物或酸類之接觸作用達到本項反應。至其原理則係由 α 位上氫素受隣近 CO 股之誘導發生活動性乃與第二個分子中具強反應性之 C=O 股相加合所致：



醇醛體化合物（Aldole）均係 β -羥醛類（ β -Oxyaldehyde），與一切 β -羥羰基化合物（ β -Oxycarbonylverbindungen）相同，至易解除水分而轉化為 α -, β -不飽和之醣類。由於丁醇醛發明一種工業製造丁二烯（Butadien）之方法，將來或能用於合成橡膠之製造中。

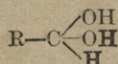
試驗十一： 取乙醛數滴溶於約 2 立釐米水加 $\frac{1}{2}$ 立釐米稀氫氧化鈉溶液，在試管中灼熱。即漸變黃色先成丁醇醛，終轉化為丁烯醛（Crotonaldehyd 或名巴豆油醛），由於熱溶液至易自其刺激嗅檢知之。以乙醛和強苛性鈉溶液灼理——因受深進之縮合作用——乃生黃色醣樹脂質（Aldehydharz）之分泌。

再如乙醇錫（Äthylat）溶液及酒精性氫氧化鉀溶液漸變褐色之現像，亦即係由其受氧化產生類似醣樹脂質之物體所致。

以後將述之安息香反應（Benzoinreaktion）及卡尼蔡羅氏（Cannizzaro）反應亦均係由醣類所具之縮合作用所致。因處理之方法極為繁多，故宜各選專門接觸劑以製造之。

試驗十二：夏庭幹氏 (Schardinger) 反應 取 50 立釐米鮮牛乳分爲兩半，一半經短時之煮沸，待冷與另一半各加 1 立釐米製得之甲醛溶液及數滴次甲基藍(Methylenblau)水溶液。再將其繼續溫熱至約 50°，則先前未受煮沸之牛乳中色素速即生褪色現像，如再繼續以該染料加入亦生同樣作用。至曾已煮過牛乳中之色彩則始終保持不變。

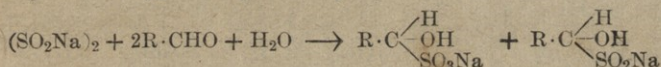
在新鮮牛乳中含有一種酵母 (Ferment)，是項酵母能強行促進使次甲基藍受醛類還原作用化爲無色化合物 (Leukoverbindung)——如無是項酵母之存在決不能產生本種現像。含水醛類之兩個氫原子



受酵母之感應，發生活性，乃使醛類生類乎還原劑之作用，其本體則化爲酸類。應用分佈極精細之鉑金屬亦能生與酵母相同之作用 (Bredig)。受灼熱能致夏庭幹氏之醛脫水酵母 (Aldehyd-dehydrase) 毀滅。詳情可參閱 B. 47, 2085 (1914); A. 477, 32 (1929)。

醛類之工業關係。 福邁林溶液用爲消毒及防腐劑。用甲醛硬化之酪素 (Casein, 商品名加拉立脫 Galalith)，又如由甲醛與酚經縮合製成之人造樹脂巴開立脫 (Bakelit) (第 237 頁) 均廣用爲硬橡皮之替代品。

低亞硫酸鈉 (Natriumhyposulfit) 遇醛類即分解爲醛重亞硫酸鹽及醛次硫酸鹽 (Aldehyd-bisulfit 及 Aldehyd-sulfoxylat)：



應用甲醛所生次硫酸鹽名曰“隆加立脫” (Rongalit 商品名保險粉) 在染色術中用作還原劑，尤廣用於蝕印術 (Ätzdruck)，

乙醛 (由乙炔製成者) 在小規模工業界中用接觸加氫處理使其還原爲酒精，大部分則經接觸性自氧化作用 (用錳之氧化物) 使其轉化爲醋酸。

苯甲醛係製造染料之重要中間產品 (觀後孔雀石綠)；其他多種醛類 (苯乙醛 Phenylacetaldehyd, 香蘭精, 茴香精, 氧化檸檬油精 Citral 等) 則多用爲香料。

四 卡尼蔡羅氏反應 (Cannizzaro)

由苯甲醛製造苯甲酸及苯甲醇 (1)

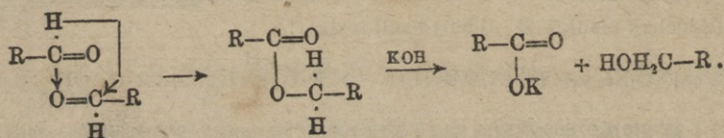
取 20 克新鮮餾過之苯甲醛貯於有塞之玻筒或厚玻璃杯中，加一由

(1) B. 14, 2394 (1831).

18 克固態氫氧化鉀及 12 克水配合之冷溶液，振盪至所生乳劑不復消滅為度，至是用塞密栓靜置過夜。隔日即有晶體漿析出(苯甲酸鉀)加適量之水，⁽¹⁾以受多次醚振盪能將苯甲醇 (Benzylalkohol) 抽出為宜。併合之醚溶液蒸濃至約達 30—40 立釐米容量，貯入滴液漏斗經兩次各用 5 立釐米工業 (40% 濃度) 重亞硫酸鹽溶液之久長振盪處理，洩出，再加數立釐米碱溶液振盪，將溶和於醚中之亞硫酸除去。用灼過之硫酸鈉吸乾後，將醚蒸去，乃可執行蒸餾處理，於 206° 使苯甲醇餾過。製獲量約得 8 克苯甲醇。

鹼性水溶液以鹽酸加至呈酸性，即生苯甲酸 (Benzoessäure 又名安息酸) 分泌作用。待冷吸濾集，獲無需乎洗滌，可直接自沸水中複結晶提淨，熔點 121°。製獲量 9—10 克。

卡尼蔡羅氏反應之原理大致如次，蓋係由兩分子醛縮合為酯，然後鹼化為酸及醇所致：



按其他研究證明用醇鋁 (Aluminiumalkoholat) 與醛相處理確能縮合成酯 (Tistschenko),

醛類化為酸及醇之比例分裂作用又在細胞新陳代謝現象，即謂在酒精性醱酵作用 (第 306 頁) (原理?) 中雖其化學現象並不相同，然仍具極重要之關係。

卡尼蔡羅氏反應並非專用於芳香族醛類；即如甲醛亦可按本項原則用強鹼金物處理，使其裂解為甲酸及甲醇。至於高級諸脂肪族醛自乙醛以上，則不復能適用卡尼蔡羅氏反應，此蓋因其反應速率異常強大，能直接達到前述醇醛體縮合反應而超越本項反應之過程所致。

具第三式結合之醛類，其不能發生醇醛體縮合反應者，則雖諸脂肪族醛亦可用卡尼

(1) 如加水過多，液太稀淡，則極難使苯甲醇悉量抽出 (以其能溶於水故)。

蔡羅氏反應相替代。例如乙醛酸 (Glyoxylsäure) 能生比例分裂轉化成乙醇酸 (Glykolsäure) 及乙二酸 (Oxalsäure 又名草)。

另一種與卡尼蔡羅氏相近似之反應是為美兒梵音 (Meerwein)⁽¹⁾ 氏所發明, 用醇鋁使醇及醛間氧化級遷移之方法。

一種醛 $R \cdot CHO$ 與 $Al(OC_2H_5)_2$ 之反應作用係生加合成 $R \cdot C \begin{matrix} \nearrow OC_2H_5 \\ \searrow Oal_{(2)} \\ \nearrow H \\ \searrow H \end{matrix}$ 。此物於第二步分解成 $R-C \begin{matrix} \nearrow H \\ \searrow Oal \\ \nearrow H \\ \searrow H \end{matrix} + OHC \cdot CH_3$ 。由於此種還原法, 乃得使多種醛類, 其用他種方法難或不能還原者, 以之製為醇類, 例如三氯乙醇 (Trichlor-äthylalkohol) 或桂皮醇 (Zimtalkohol) 均得自其所屬醛類製造之。一種重要直腸麻醉劑三溴乙醇 (Tribromäthylalkohol) (商品名“阿凡丁” Avertin) 亦即賴是法所製成 (F. F. Nord)。

五 醯醛縮合法 (Acyloin-kondensation)

由苯甲醛製造安息香

取苯甲醛 10 克 (新鮮餾過者) 和以 25 立釐米酒精, 再加 2 克氰化鉀 溶於 5 立釐米水之溶液, 於迴流冷凝器下在水蒸釜上煮理 1 小時。徐待冷卻, 將分泌之晶體濾集, 用少量酒精洗淨在水蒸釜上蒸乾。求得極純淨之安息香 (Benzoin 又名二苯基乙醇酮), 宜取粗製品少許自少量酒精執行複結晶處理提淨。熔點 134° 製獲量約為理論計算之 90%,

由安息香製造二苯基乙二酮

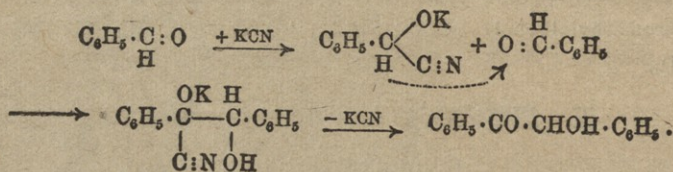
自上述實驗製獲之粗安息香待乾後磨成精粉, 貯入一不栓閉之燒瓶中, 經常時振盪加以雙倍量之純濃硝酸, 在活潑沸煮之水蒸釜上灼理 $1\frac{1}{2}$ 至 2 小時。待其氧化完畢乃以冷水加入反應混合物, 至其凝固後將稀硝酸傾離, 再用水洗滌, 在陶盤上捺乾, 再用酒精執行複結晶處理提

(1) A. 444, 221 (1925).

(2) al = Al/3.

淨。分出之結晶體二苯基乙二酮 (Benzil 又名二苯二甲酮或雙苯甲醯) 濾集後在乾燥之濾紙上，於空氣中待其自行乾燥。熔點 95° 。製獲量約為理論計算之 90%。

在所謂醯醯縮合作用或安息香縮合作用 (Benzoinkondensation) 中實又具另一種可注意之醯類反應，在芳香族系中係受氰化鉀之作用所致。其原理大概係由其產生一種氰醇類為中間產品。於是乃與半脲 (第 253 及 254 頁) 相似，產生一活動性 H-原子，在鹼性媒介劑中能生類似醇醯體縮合反應，與第二個醯分子相縮合：



縮合物又自解除氰化鉀轉化為安息香。氰化鉀僅賴以發生接觸作用，觀此極為明顯無疑。試以本項反應與氰醇合成法加以明晰之區別。

苯甲醯之取代物 (如大茴香醯 Anisaldehyd 之轉化為大茴香精 Anisoin) 又如糠醯 (Furfurol) (轉化為糠精 Furoin, 試用符號表演!) 均能生與苯甲醯相同之反應。

苯核中之第三 C-原子其本來極易發生醇醯體縮合作用者，於醯醯縮合體合成法中能阻止之，此實為醯醯合成法對於芳香族醯類之特徵。其最簡單之表現已能於甲醯遇到之 (第 213 頁)；乙醇醯實即最簡單之醯醯縮合體 (Acyloln)。脂肪系中本類化合物之產生，係由醯類受鈉或鉀之處理所成，因此在丁醯酸乙醯合成法中亦得此物為附產品 (Bouveault, Scheibler)。

最後在有生命之細胞中，亦發現一種能輔助醯醯縮合體合成法之酵素 (Enzyme) (名醯醯酵素 Carboligase)，藉此亦能使兩個醯分子按醯醯縮合體產生之原理相併合。故在醯醯母中之苯甲醯，與受醯醯作用所生乙醯能併合成 (旋光性) 乙醯甲醯苯 (Benzacetoin 又名苯基丙醇酮) $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ 。如另以乙醯加入則生乙醯乙醇 (Acetoin) (Neuberg)。醯醯縮合體係 α -羥醯類 (α -Oxyketone)，故與醯醯類實具相當的關係。例如能使費林氏試液生還原反應，遇苯脲能轉化為脲類 (Osazone)。

試驗： 取 1 克安息香之濃酒精溶液加 1.5 立釐米苯脲在水蒸釜上煮沸，待冷即生二苯二甲酮之脲結晶析出。熔點 225° 。

反應中所生之氨宜同時加以檢定。試用方程式解釋本項現象。

由於二苯二甲酮與苯肼及由苯甲醛苯肼(Benzaldehydphenylhydrazon)之自氧化作用亦能產生相等之化合物(Busch)。關於由 α -羥酮類(及 α -羥醌類)產生脛之作用將另行詳述於第 292 頁。

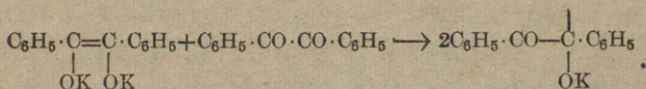
醌縮合體在製造實習中之價值，為其常製造 1,2 聯酮類(1,2-Diketone)時，能產生為中間質。二苯二甲酮 (又名聯酮二苯)實為本類物質之最簡單芳香族代表(雙大茴香酮 Anisil, 雙糠酮 Furil 等均同此)，丁二酮(Diacetyl 又名二乙醌或聯酮二甲烷) $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ (又如無水乙二醌)則為最簡單之脂肪族代表，均呈黃色色彩。丁二酮之製造係取甲乙酮先製為其單脞(Monoxim) (v. Pechmann) 所得；最可注意者則為其能縮合成對二甲苯醌 (p-Xylochinon) (用符號表演之！)

因聯酮類兩個 $\text{C}=\text{O}$ 股具隣接之位置，故能與隣苯二胺生縮合作用(苯肼二氮二噻陸圍 Chinoxaline, Hinsberg)。

試驗： 取二苯二甲酮及安息香各約 0.1 克貯試管中，溶於 10 立釐米酒精，待冷再加數滴鹼金液。立即發生美麗紅色，和同空氣振盪能自隱滅，片時以後仍復顯露，受振盪又自隱滅。是項色彩變換得經多次反覆試驗之。如再加數滴鹼金液，色彩消滅後液中乃不復有安息香之含存。極純之二苯二甲酮並不發生是項色彩反應。

此種特殊反應之產生原理，係由安息香受鹼金物之作用，局部轉化為其二醇體醌類(Dienolat)，雙苯甲醌鉀 (Stilbendiolkalium) $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COK} : \text{COK} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ 所致。(1)

此種當隔絕水之接觸時可以製為橙黃色晶體之鹽類，與二苯二甲酮相遇，即能生受空氣敏感性之紅色溶液，在是項溶液中大概有二苯二甲酮鉀 (Benzilkalium) 基之含存，此物亦能由於金屬鉀之加着於二苯二甲酮而長成 (Beckmann 及 Paul, (2) Schlenk (3))：



是項基受自氧化作用，一部分氧化為二苯二甲酮，一部分氧化為苯甲酸。(4)

(1) Scheuing, A. 440, 72 (1924).

(2) A. 266. 23 (1891).

(3) B. 46, 2840 (1913).

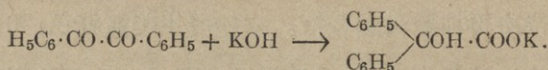
(4) 參觀 B. Weissberger, H. Mainz u. E. Strasser, Ber. 62, 1942 (1929).



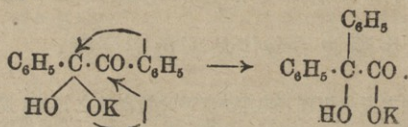
二苯二甲酮及其同類物質之最主要反應，爲早已由李比希氏 (J. v. Liebig) 所發明之二苯乙醇酸轉位反應 (Benzilsäureumlagerung)。

試驗：⁽¹⁾ 取 5 克二苯二甲酮與 15 立釐米酒精及由 5 克苛性鉀溶於 10 立釐米水之溶液相和。在水蒸釜上灼煮 10 分鐘。待冷將凝泌之二苯乙醇酸鉀 (benzilsaures Kalium) 晶體漿經強吸濾集，用微量酒精洗淨，再溶於 20—30 立釐米冷水。濾過，取澄清之濾液灼至沸煮，復加稀硫酸使生分泌沉澱，一部分呈結晶狀析出之游離酸，趁熱吸濾用熱水洗淨。可直接自熱水或待乾後自其苯溶液執行復結晶處理提淨。製獲量約 4 克。

上述轉位作用之第一步過程，計如次列方程式：

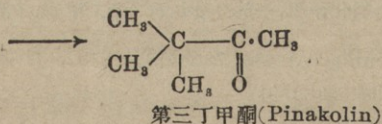
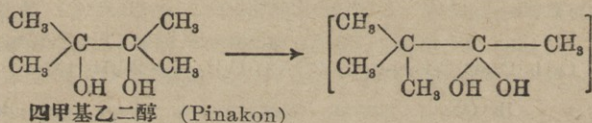


係由二苯二甲酮與一分子鹼金屬氧化物成一種加合物 (Scheuing)，大致由於鉀之中和作用乃生位置移換而得：



菲醌 (Phenanthrenchinon) 能依照同樣之反應進行而得聯亞苯基乙醇酸 (Biphenylenglykolsäure) (試用符號表演之)。二苯乙醇酸轉位作用又在其他多種反應中具有相當關係 (二羥三酮環戊烯 Krokonsäure, 氧化紫色沒食子精 Purpurogallin)。

所謂第三丁甲酮 (Pinakolin) 轉位反應者與此相近似：

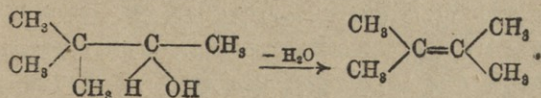


(1) H. v. Liebig, Ber. 41., 1644 (1908).

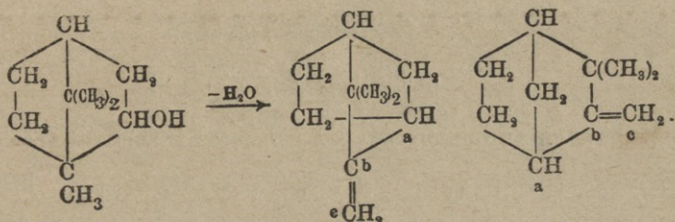
此處表面上似乎係由 OH 與 CH₃ 相取代所成，而揆諸事實——需應用濃硫酸——則實係由兩個 OH 股生解除水分作用而生甲基遷移現象所致。

茲更簡述一種屬於同範圍，在近時研究頗富之轉位反應，名曰——雖不甚正確——退行丁甲酮轉位反應 (Retropinakolinumlagerung)。

是項反應之原則係自第三丁甲醇 (Pinakolinalkohol) 生解除水分作用轉化為四甲基乙烯 (Tetramethyläthylen)：



與此近似者又有龍腦 (Borneol) 及其衍生物轉構為樟腦精式 (Camphentyp)：

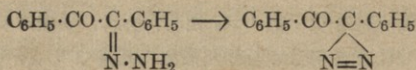


在此兩種反應中之唯一區別點，觀夫上列式可知其對於甲基之二重鍵自 a, b 移向 b, c。在 a 及 b 間按照立體組織原則不能產生二重鍵，蓋按李萊特脫氏 (Bredt) 定律，在雙環系例如菝葜式 (Camphan) (或名二氫樟腦精) 中，凡兩環共同之 c 原子上決不能產生二重鍵故也。

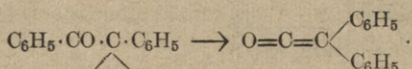
上列第二種樟腦精式實僅係一較為明顯表演其構造之寫法。

本項重要研究此處僅得略述其簡理，至於詳情可參考 H. Meerwein 氏之著作。再關於分子性轉位作用之精詳研究又可參考 Henrich 所著『有機化學理論』(Theorien der organischen Chemie) 第五版，1924，第十七章。又 W. Hückel 氏所著『有機化學之理論基礎』(Theoretische Grundlagen der organischen Chemie)，Leipzig 1931，第一卷第二一〇頁。

本處僅舉一種亦係自二苯二甲酮出發之極美麗轉位反應之製造實驗法，蓋即為許鑾泰氏 (G. Schröter, Ber. 42, 2346, 1919) 之轉化為二苯乙內酐 (Diphenylketen) 法。二苯二甲酮之脛受氧化汞 (最佳宜自行製造之) 之處理能生除氫作用化為一種重氮化合物，所謂“二氮甲基二苯甲酮” (Azibenzil) (Curtius, Staudinger)：



以此物當隔絕空氣及溼度下溶於苯中，經灼熱即能解除氮素，而其殘基則轉化為二苯乙內酐：



再則由於施道丁格氏 (Staudinger) 之老法取二苯乙醯酸與 PCl_5 相處理先化成二苯氯乙醯氯 (Diphenyl-chloroacetylchlorid)，再用鋅處理將其兩個氯原子抽去，亦能製成同樣重要之乙內酐衍生物(試用符號表演之!)。何謂三氧化二碳(Kohlensuboxyd)? 關於內酐族之詳細研究可閱施道丁格氏所著之“內酐類”(Die Ketene), Stuttgart, 1912.

六 使氰化氫加著於醛類

由苯甲醛製造杏仁酸

苯乙醇腈(Mandelsäurenitril) 取 15 克新鮮餾過之苯甲醛貯一

具有橡皮塞之玻筒中，約加 50 立釐米濃重亞硫酸鈉溶液。用玻箸調攪

多時，待其凝成漿狀重化合物 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \underset{\text{SO}_3\text{Na}}{\underset{\text{OH}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}}$ 更施以劇烈之振盪。在

吸濾漏斗上濾過，壓堅用少量冰水洗滌數次於是將濾集之重化合物再和少量水調成厚漿狀，又加以一種由 12 克純氰化鉀溶於 25 立釐米水之冷溶液。晶體經片時之靜置或受調攪更能速即溶解，而苯乙醇腈乃成油狀物析出，在分液漏斗中使與水溶液分離，立即可以繼續操作。

腈之鹼化處理 所得腈貯於磁皿中，加以四倍容量之濃鹽酸，在水蒸釜上蒸發至液面上開始有頗豐富晶體之分泌為止。於是將此項反應混合物靜置冷處過夜，然後加少量水研調用吸濾漏斗濾過，再用適量之水洗滌。由濾過液經用醚抽出法更能得第二次之酸提獲量。粗製之杏仁酸 (Mandelsäure) (又名苯乙羧酸或苯乙醇酸) 在陶盤上捺乾，再自苯溶液中複結晶提淨。熔點 118° 。製獲量約 10—15 克。

使不旋光性杏仁酸分解爲其旋光性成分法⁽¹⁾ 取 10 克結晶杏仁

酸及 20 克金雞納霜 (Cinchonin) 相和溶於 500 立釐米水貯於一不栓閉之燒瓶中，經常時之振盪，在活潑沸煮之水蒸釜上灼理一小時。待冷將不溶解質濾離，並不需用水洗滌。所得澄清溶液 (a) 於是取數粒右杏仁酸金雞納霜 (d-mandelsaurem Cinchonin) 晶體投入 (觀下)，各按需要在冷處靜置一至數日 (6-8°，夏季置冰箱中，冬季置地窖中)。由是所分泌之粗右杏仁酸金雞納霜經吸濾集獲 (所得濾液 A 另行貯藏)。由 20 倍量熱水復結晶提淨。祇須再加以數粒純右杏仁酸金雞納霜晶體使生接種作用，按上述條件經久置即漸分泌純淨之右杏仁酸金雞納霜。求自此製造游離之右杏仁酸 (d-Mandelsäure) 可取提淨之鹽溶於不過多之水量中，加以微超量之氨，金雞納霜即能自行分泌沉出，濾集，可以再自稀酒精執行復結晶處理提淨以供重新應用。濾過液中含有右杏仁酸銨 (d-mandelsaures Ammonium)，可加鹽酸使達酸性，再用醚振盪抽出。既將醚蒸發後，剩餘之物體置錶面玻璃中在水蒸釜上灼理片時，待冷即行凝固爲右杏仁酸晶體，於陶盤上捺乾，自苯溶液復結晶提淨。熔點 133-134°。

應用小量右左杏仁酸 (d,l-Mandelsäure) 殊不易提製純淨之左杏仁酸 (l-Mandelsäure)。一種雖僅具弱左旋性之製品可按次述方法製造之：取上述濾液 A 按照前述由純右杏仁酸金雞納霜提製游離右杏仁酸之處理法操作，則因該項濾液中既已將其所含一部分右旋性物體析去後，故由是所得乃必具左旋性。

(1) 參閱 B. 16, 1773 (1883) 及 32, 2385 (1899).

按上述方法所得之三種製品：一. 不旋光即泯旋光體 (racemisch)，二. 純右酸及三. 不純之左酸，各取以製成一種具相當濃度之水溶液，在偏極計 (Polarisationsapparat) 中檢測其光轉偏極本領。

如缺乏現成右杏仁酸金雞納霜之供給，則可按次述方法以製應用於第一次接種處理之晶體：取數立厘米前述溶液 a 徐徐以一飽和之食鹽水溶液滴和，至發生微量沉澱為止。灼熱之使復溶解，約需靜置一日之久即有晶體之分泌。所得晶體為鹽酸金雞納霜 (salzsaures Cinchonin)，然同時附有至微量右杏仁酸金雞納霜，此項至微量之沾附質，已足供使右鹽類生繼續分泌之用矣。

七 氨基丙酸⁽¹⁾

取 13.2 克 (0.3 克分子) 新鮮餾集之乙醛溶於 100 立釐米醚中，貯於壓蒸瓶 (觀第 31 圖) 內，瓶中先貯蓄一由 18 克氯化銨配成之冷飽和水溶液層，醚溶液即浮注其上。用冰冷卻及經振盪，更自滴液漏斗取一由 20 克氰化鈉溶於 30 立釐米水之溶液徐徐滴和。於是將瓶栓閉，在搖瓶機上當室內溫度搖盪三小時。搖畢將全部混合液體注入一約容 $\frac{1}{2}$ 呎之圓燒瓶中，用冰冷卻，徐徐注加 100 立釐米濃鹽酸 (通風櫥！游離之氫氰酸！)，用斜傾向下之冷凝器執行蒸餾處理先將醚蒸去，再在沸煮之水蒸釜上繼續蒸熱一小時，最後又將已蒸呈褐色之溶液注於一磁皿中，繼續蒸乾。完全乾燥不含 HCl (嗅味！) 之蒸剩物貯入一小圓燒瓶，兩再用 100 立釐米酒精煮透，濾過集獲之酒精抽出液又復蒸濃，終在真空中於水蒸釜上蒸乾。由是再溶於 100 立釐米熱純粹酒精之曾加 5 立釐米醚者，使所生鹽酸氨基丙酸 (salzsaure Alanin) 與雜和之氯化鈉相分離，繼又將氨基丙酸鹽之酒精溶液蒸濃。此種鹽極難結晶分出，宜按次述方法使其轉化為游離之氨基酸。

(1) A. Strecker, A. 75, 30 (1850); Zelinsky u. Stadnikow, B. 41, 2061 (1908).