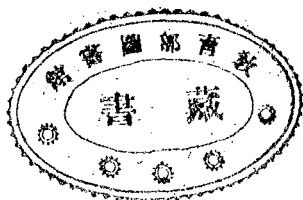


書叢小學工

品藥業工

著鈺高



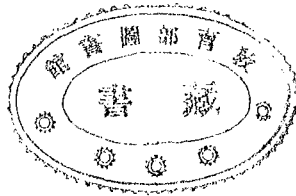
行發館書印務商

66/17

書叢小學工

品 藥 業 工

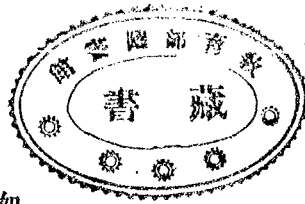
著 銛 高



行發館書印務商

工業藥品目錄

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



工業藥品

第一章 原質

第一節 砷

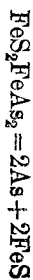
產源 砷 (arsenic, As) 之產於自然界中者，多為化合物，其中以氯化物 ($AsCl_3$) 及硫化物如鷄冠石 (As_2S_3)、雄黃 (As_2S_2) 等為最多及最重要；其他鐵、鎳、鈷等之硫化物中亦常有之。在硫酸製造中，砷常為不純質之一。煤常含有少量之硫化鐵，即常含有砷，故其煙中常有砷之化合物。礦泉中往往亦含砷質，人體所含之量甚微，為游離狀態之砷。

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



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

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



第二節 硼

產源 硼 (boron, B) 自然界中無游離狀之產品，火山地方自罅裂噴出之氣體中，常含硼酸。
其鹽類之最普通者爲硼砂及其鈣鹽 ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$) 複鹽 ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_{16}\text{H}_2\text{O}$) 等數

種。

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



硼亦可自其氟化物、氟化物、或硼氟化鉀等，以鉀或鈉還原而提出之。公式如下：



第三節 碳

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

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

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

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

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

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

性質及製造 碳之性質隨其形體而異，結晶體皆不易氟化，如金剛石在空氣中，須熱至七十度至九百度時始能發火燃燒，石墨亦須至六百度至七百度方能燃燒，而其他非晶性碳之燃燒發火點，則遠遜於此。碳氟化後變成二氟化碳氣體。但若氟化不完全，則生一氟化碳。二者對於化學藥品之抵抗力皆極強。

植物之纖維爲碳、氫、氧之化合物。若將其所含之氫、氧蒸出，則餘碳質。故碳可自植物質之碳化而製成之。此種製造法名曰燒碳。燒碳之術，由來已久。方法甚多，大別之可分爲二。一則任空氣流入，即以一部分之木材爲燒料，由其所生之熱，使其餘部碳化者，是爲舊法；其分解所生之氣體，皆放散於空氣中。一則以木材置於密閉器內，另以燃料自器外加熱而使其分解碳化者，是爲新法；可凝集所發生之氣體，而得多數有用之副產物。木炭爲粗鬆之非晶性體，含氣泡極多，故其比重祇〇·一左右，能浮於水。然一經抽去其氣體，比重即增至一·五左右，而沉於水底矣。木炭除用爲燃料及還

原劑外，爲多種精製工程所必需，因其能吸收色素及各種氣體之故也。

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

第四節 氫、溴、碘及氟

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

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

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

矣。

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

性質 此四原質之化學性質甚爲相似，其功能逐層遞減，由強而弱之次序爲氟、氯、溴、碘。單體之氟、氯，在常溫下爲氣體，溴爲液體，而碘則爲固體。茲分述於次：

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

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

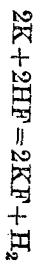
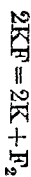
能久貯，久則漸與水化合，發生氫與鹽酸溶液。在常壓下，液化發生於攝氏零下三十四度，為金黃色之液體，毫無綠色之微跡。氫之化合力弱於氟，故若以氫通入氫之化合物，則氫游離而出。

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

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

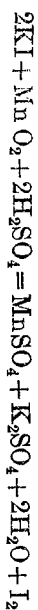
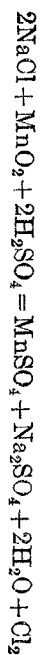
製造 此四原質之性質既相似，故其製造法亦略同。唯氟之化合力極強，普通方法不能使之游離，僅可用電解法製造之。法以氟化鉀溶於氫氟酸中，而通入電流，氟即於陽極處發出，游離之鉀

與氟化氫起作用，在陰極放出氫氣。公式如下：

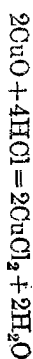
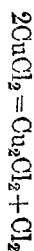


氫及溴亦可用電解法製造。氫為電解製鹼法中之副產物。電解造溴法亦見用於實際。原料為自岩鹽層所得之殘液，其中含有多量之氟化物；電解時溴先分出，在適當狀況下，得完全提出之。

若以硫酸及二氯化錳處理氟化物、溴化物及碘化物，氫、溴、碘即游離而出。公式如下：

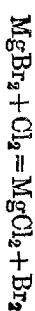
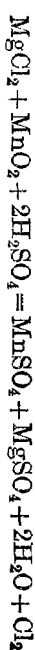


現在氫氣工業中之衛爾登製造法 (Weldon's process) 即應用上式原理，而以石灰加入母液中，以收回其所用之錳。又有迭康製造法 (DeCon's process) 則以氟化銅為接觸劑，原料為空氣中之氟與鹽酸。其化學反應如下：



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

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

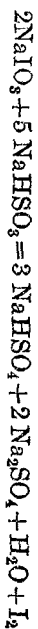


此母液生氫法，近多廢棄不用。新法在別器中製成氫，注母液於一塔中使起變化。母液自塔上落下，氫則自塔下上升。所游離之溴，冷凝後集於一管中。粗製之溴，常含有少量之氫。

工業中造碘之原料在昔爲海草，今則幾完全用智利硝石之母液。茲分述之。

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

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



另法以二氯化硫鼓入母液中，使碘酸鈉變爲碘化鈉，再以氫氣鼓入，碘即游離而出。

第五節 氫

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

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

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

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

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

(三) 以鋅或鐵溶於稀酸中即生氫。

(四) 以鋅粉加入沸騰之氫氰化鈉溶液中，則生鋅酸鈉與氫。

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

(六) 煤氣或水煤氣等，除去其所含之二氯化碳及一氯化碳後，亦得氫氣。

第六節 氫

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

性質及製造 氫為無色無臭之氣體，不能燃燒，亦不能維持燃燒。氫雖無毒，因不能維持呼吸，故動物入其中即致窒息。氫之化學性甚呆，只能與少數之原質直接化合，且亦甚難。在高熱之電弧中，始能與氮化合。氫能液化，其臨界溫度為零下百四十九度。

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

第七節 氮

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

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

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

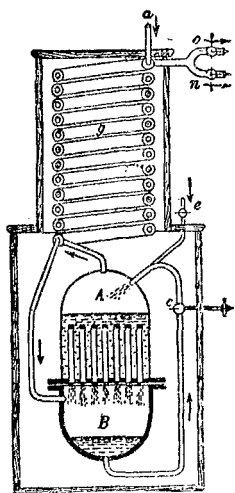
製造 氯廣存於空氣中及水中，故吾人之製造原料亦因此分爲二種。茲分述如次：

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

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

液化法先使空氣液化，再自液化空氣中提出氮質。製成液化空氣之第一人爲林得 (C. Linde)。蓋利用氣體膨脹吸熱以自降冷之原理。空氣經過降冷器後，以二百氣壓送入冷凝器之曲管中，出管至一廣室，其中祇有二十氣壓，空氣至此急行膨脹，溫度驟降。降冷之空氣，復沿管外之套管以上升，使其溫度益爲降低。膨脹後之空氣，復引入壓力機中以增加其氣壓，出而經過降冷器，然後回入曲管，由此循環。空氣之溫度漸降，終則成液而滴聚於冷凝器內，可以收集之。壓縮之液化空氣爲氮氫之混合物，其成分略如空氣。在蒸發時氮氫之沸點不同，高者先爲氣體，於是氣與液異其成分。氫之沸點爲零下百九十五度，而氮則爲零下百八十二度，二者相差十三度，吾人卽利用此相差以分離之。

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

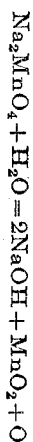


第一圖

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

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

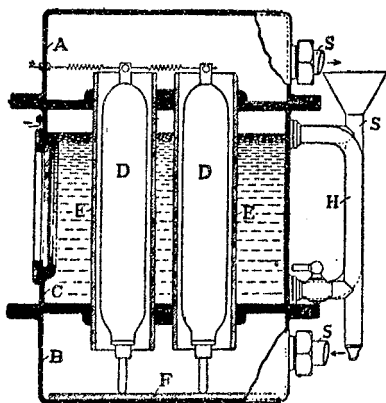
俟其作用完成後，再於空氣中熱之，則復得錳酸鈉，故此亦循環法也。公式如下：



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

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

亦即分解。具極強之氯化力，故對於有機色素，有強漂白力，能氯化多數之金屬，微溶於水，液化於零下一八二·五度，為藍色液體，沸於零下一一九度。工業中用無聲放電法製之，其裝置如第二圖。D 為鋁製之圓筒，筒之周圍有玻璃管 E，C 內充以水，F 為絕緣物，使與箱絕緣。空氣自下方之 S 入，臭氟自上方之 S 出。通入之電以直流為宜，電壓約八百弗打；在此高電壓中，D 與 E 間遂有無聲之青色放電，空氣通過其間，即變成臭氟。此變化之理由，殊不甚明，殆由放電之短電波，使氟之分子化為離子，迨離子再結合之際，三原子集成為臭氟。送入之空氣以高壓者為宜，可以增加其生產額，又須乾燥。C 內充以冷水，以降低空氣之溫度。通入之空氣，雖愈冷愈佳。然以攝氏零度為最適宜。若溫度在零度以下，則生產雖高，在經濟上得不償失。



第二圖

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

第八節 磷

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

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

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

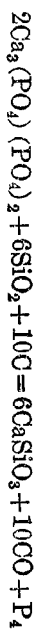
黃磷在密閉器中熱至二百四十度至二百五十度時，即變赤磷。赤磷為絳紅色之粉末，無臭無味，在暗所不能發光，且無毒，不能溶於二硫化碳及前述各溶劑中。赤磷在空氣中氮化甚緩，其發火點甚高，在二百四十度以下不能發火，故廣用為製造火柴之原料。

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



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

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



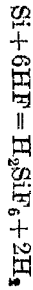
以黃磷置於陶器中，再密閉於鐵釜中，熱至二百五十度，約八日間即變為赤磷。俟其變化完成以後，冷而出之。然其溫度不能熱過二百六十度，過此溫度，生成之赤磷復變為黃磷。如此製成之赤磷，通常常含少量黃磷。沸以氫氟化鈉，溶於氫化鉀溶液中而利用其比重之不同，均可分離之。

第九節 矽

產源 矽 (silicon, Si) 在自然界中雖無游離狀之產出，其化合物則甚多；地球上最豐富之原質，除氫外，矽居第二。其與氫之化合物通常稱為矽石者，尤為豐富，沙燈石、水晶、石英及玉等皆成於此。其與金屬原質所成之鹽類，則為岩石及土壤之主要成分。

性質 矽由其生成方法之不同，有兩種異性體。一為棕黑色之粉末，熱於空氣中即氫化而變

爲二氟化矽，爲非揮發性之物質，同時成薄膜被於外面，故氟化不能完全。不溶於水，亦不溶於各種酸中，唯能溶於氟氫酸中，發生氫及矽氟氫酸。



亦能溶於氟氫化鉀中而得矽酸鉀。

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

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



取燒得之塊浸於水中，則氟化鉀溶而餘矽，爲非結晶體。若將氟矽化鉀三分、鈉一分、鋅四分，共熱於坩堝中，取其燒成之物，先溶去其剩餘之鋅，傾瀉後以酸溶之，而以四氟化矽之蒸氣通入，即得針狀結晶之矽。

第十節 硫

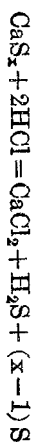
產源 硫 (sulphur, S) 多以游離狀產於火山地方，意大利及西西里產額甚豐，爲供給歐洲之大源。他如日本、中國、印度、美國亦有多量之產出。自然界中產出之硫分爲二種，一爲火山噴出之硫化氫，與其氯化而成之氯化硫互相化合而成者，一爲硫酸鹽之分解所成者。故一則產於火山地，一則常與石膏同存。硫與他種原質化合而成之硫化物爲量甚大，如銅、鐵、鉛、鋅、錳等之硫化物，爲工業中鍊取金屬或製造二氯化硫之重要原料。硫酸鹽之存在亦甚多，如硫酸鈣、硫酸鋇、硫酸鎂等，均常見之化合物也。

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

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

底，堆入鑛石，即有一部分之硫爲燃料，以熔其餘部分，待其集於底部而取之。此法損失甚大，約三分之一硫質，耗於燃燒之中。近時利用高壓下之過熱水，以熔取地下之硫，其法以鐵管鑽入地下，有如岩鹽之探掘，而以百磅壓力之過熱水灌入，硫因之溶解。但硫重而水輕，不易取出，乃以壓縮空氣鼓入，將液體攪成乳狀而抽出。抽出之硫，貯於大水池中，任其沉澱，凝爲巨塊，即將碎成之小塊運入市場。用此法所得之硫，雖不精製，品質甚純。

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



第二章 非金屬化合物

第一節 氮化物

砷之氮化物 三氯化二砷 (As_2O_3) 爲白色粉末，一稱爲砒，俗稱砒霜，加熱不溶解而昇華，能溶於水，略具酸性，性極毒， $O \cdot O$ 六克卽足致人於死。氯化砷爲煉礦時之副產物，爲含砷之礦物，煨時揮發與空氣之氮化合成。砒霜冷凝後，用昇華法使其純潔。在壓力下所凝得者爲玻璃狀，故或稱爲玻璃砒 (arsenic glass)，仍碎爲粉狀以入市場。

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

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

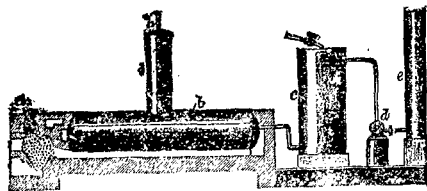
- (一) 自礦泉中取得者；
- (二) 自碳酸鹽中分解而得者；
- (三) 發酵時所生者；
- (四) 碳之氯化而成者。

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

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

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

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



第三圖

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

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

第二節 硫化物

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

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

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

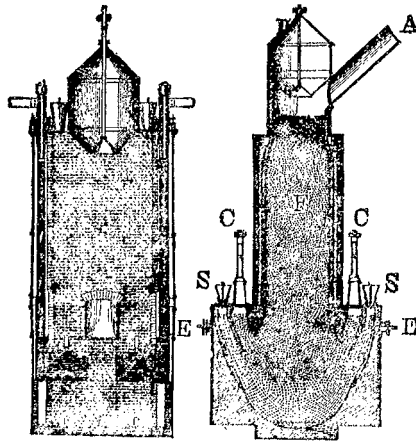
二硫化碳往昔在直立之鐵罐或陶罐內製造之。罐內實以木炭而以預熔於他器中之硫灌入之。硫之蒸氣上升，與紅熱之木炭起作用而為二硫化碳以上昇，自罐之一口導入凝縮器中而凝集之。由此所得之二硫化碳，用蒸溜法或他法提煉之，以去其中之不純物質。

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

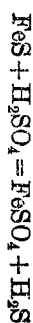
氫之硫化物 以硫化氫(H₂S)為最重要。

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

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

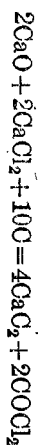


第四圖



第三節 氫化物、氟化物、溴化物、碘化物

碳之氫化物 四氫化碳(CCl_4)爲無色液體，對於強酸及強鹼之抵抗性極強，能溶解脂肪而無着火之虞，故用以代燧及二硫化碳等之用途，在近時爲重要溶劑之一。其製法爲以乾燥之氫與二硫化碳共入瓷管中，加熱即得。或以碘少許溶入二硫化碳中，而以氫通入之亦可。惟用此法，同時有少許之一氫化碳發生，可加石灰乳及碳酸鈉蒸溜而提淨之。近時則用石灰、氫化鈣、碳三者，在電爐內共熱，使其氣體通過焦煤而得。其反應式如下：



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

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

氫之氟化物 氟化氫即鹽酸，詳萬有文庫工業小叢書之酸中。

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

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

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

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

第四節 矽化物

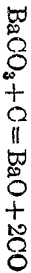
碳之矽化物 矽化碳 (C₃Si) 有時亦稱曰碳化矽 (silicon carbide)，爲無色透明結晶體，其不純者則帶綠色、棕色、或黑色。工業製造品泰半爲黑色，硬度極高，不受酸侵，即強酸如氟化氫亦不足以侵之。故用爲研磨劑。具耐火性，故亦爲耐火材料之一。工業的製造，始於阿克孫 (Achson) 氏，其法爲以純矽爲原料，焦煤爲還原劑，於電爐之強熱中還原而成。其出品亦稱金剛砂 (carborundum)。

第三章 金屬化合物

第一節 氟化物

鋁之氟化物 氟化鋁 (Al_2O_3) 存於自然界中，其純者爲無色透明結晶體，名曰剛玉，亦可用人工製造，則由其氫氟化物煅灼而得，爲非晶性之粉末，色白而柔，不溶於水，唯溶於酸而成鋁鹽。然強熱以後，則抗酸性驟增，僅能溶於硫酸及鹽酸。若以氟化鋁與三氯化硼共熱，則硼與氟合爲揮發性之物質，而得結晶之氟化鋁留存於器內。目今人造寶石盛行，皆應用此原理製造者也。

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



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

二氯化鋇 (BaO_2) 為白色之粉末，不溶於水，能溶於稀酸中，發生鋇鹽及二氯化二氫。若以濃硫酸分解之，則發生臭氣與氫。以多孔性之氯化鋇置於直立或斜立之圓筒中，加熱至五百度，以乾燥之空氣通入，氯化鋇即吸收氫而成二氯化鋇。多孔性之氯化鋇，昔日恆以硝酸鋇為製造之原料，今則以天然出產之硫酸鋇代之。造時加入碳粉，使其變為多孔體。粗製二氯化鋇為綠色或灰色之硬塊，精煉之法，為先將硬塊碎為粉末，加水使成粥狀，而以稀硫酸加入，雜質即沉澱而出。取去雜質後，再以氫氣鋇溶液加入，即得含水之二氯化鋇 ($\text{BaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) 為鱗狀結晶體，乾燥之則失去水分，而成無水之白色粉末。

鈣之氯化物 鈣之氯化物中最普通者為石灰，詳見拙著鹼中，茲不重贅。

將氯化鈣在空氣中加熱，不能使其吸收氫而成二氯化鈣 (CaO_2)。其製造普通由鈣鹽及過氯化物之復分解而得。或以石灰與二氯化二氫化合，亦得含水之二氯化鈣 ($\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) 為針

狀之小結晶體。

鉻之氟化物 三氟化鉻 (CrF_3) 亦名鉻酐 (chromic anhydride) 爲紅色針狀結晶體，熔於攝氏百九十二度至二百五十度；易溶於水；具強氟化力，與有機物相遇，即行氟化；以之加入醇中，即氟化而發火。若以之加入稀薄之醇中，則氟化而爲醋酸，自身則還原爲三氟化二鉻 (Cr_2F_6)。以濃硫酸加入重鉻酸鉀，亦得三氟化鉻。

銅之氟化物 銅之氟化物有二。紅色之氟化二銅 (Cu_2F_2)，產於自然，稱爲紅銅礦。他種爲氟化銅 (CuF_2)，爲黑色之粉末，在空氣中能吸收水分；熱之則先凝結而後熔融，發生氟氣，一部分變爲氟化二銅，故爲氟化劑。氟化銅與有機物相遇，能起氟化作用，使有機物中之碳氫變爲水及二氟化碳，故常用於分析術中。

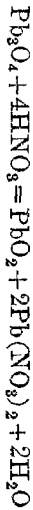
鐵之氟化物 一氟化鐵 (FeF_2) 爲黑色粉末，通常在空氣中生成者爲三氟化二鐵 (Fe_2F_6)，作紅色，俗稱曰鐵銹。亦有人工製造者，用作紅色之顏料。

鉛之氟化物 鉛之氟化物共有三種。分述如下：

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

四氯化三鉛 (Pb₃O₄) 亦稱爲鉛丹 (red lead)，爲紅色之粉末，以鉛白或密陀僧強熱於空氣中而得。加熱之時間愈久，則其色澤愈深，繼則爲紫色，終則成黑色。

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



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

magnesia)。

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

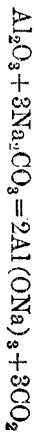
銻之氯化物 以金屬銻熱於空氣中，即得紅色之氯化物 (Hg_2Cl_2)。工業上以銻與硝酸銻共熱而製之，爲紅色之結晶性粉末，熱則轉黑，冷則復原，有時稱爲赤降銻。

鈉之氯化物 二氯化二鈉 (Na_2O_2) 爲黃色粉末，其純粹者不吸收水分，然吸收二氯化碳，漸變爲白色。製品之爲白色者，則因含有碳酸鈉及氫氯化鈉，故於空氣中有潮解性，能溶於水。在常溫下即分解爲氫氯化鈉與氯。如緩緩加入冷水或冷稀酸中，即生二氯化二氫。然在冰水中則不分解，而得含水二氯化二鈉 ($Na_2O_2 \cdot 8H_2O$)，爲白色之小結晶體。因其能發生氯氣，故爲極強之氯化劑，具漂白作用。若以金屬之鈉，熱於無水分及二氯化碳之空氣中，約至三百度，即氯化而生二氯化二鈉。

銻之氟化物 氟化銻 (ZnO) 爲白色粉末，一稱銻華，爲顏料之一。因其在空氣中不漸轉黑，異於碳酸鉛，故用途較廣，常稱爲銻白 (zinc white)。不溶於水而溶於酸。將銻鏤或銻加熱，使蒸發成爲氣體，使之與空氣接觸，即燃爲氟化銻，亦廣用於橡皮製造業中。

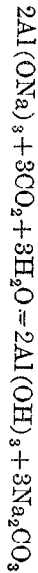
第二節 氫氟化物

鋁之氫氟化物 鋁之氫氟化物存於自然界者爲鐵礬土 (bauxite) 爲一種重要之材料。因其含鐵，故恆作紅色。人工製造法，用鹼金屬之氫氟化物，加於鋁鹽溶液，即生氫氟化鋁 $[Al(OH)_3]$ ，爲膠狀之沉澱物。大規模之製造，則以天產之鐵礬爲原料，加入碳酸鈉而於反射爐中加高熱，即得帶綠色之塊。以水浸之，鋁則爲鋁酸鈉而入於溶液，鐵及其他雜質，則存於殘渣中。以方程式示其反應如次：



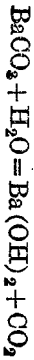
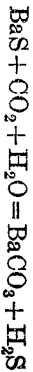
將水溶液久置於空氣中，氫氟化鉛即漸次澱出。然極不完全，可以新生之氫氟化鋁以促進之，

或以二氯化碳鼓入，使其飽和。鋁酸鈉即分解澱出。反應式如下：



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

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



第三節 硫化物

銻之硫化物 硫化銻 (Sb_2S_3) 之天然產品，我國稱爲辰砂，蓋以產於湖南之辰州而得名。辰砂作深紅色，爲貴重顏料之一。硫化銻可由兩種方法製得。以硫化氫自其銻鹽沉澱而得者，爲黑色之非晶性粉末。若加熱使其昇華，即轉爲結晶性而變紅色。他法以銻與硫混合而強熱之，即得黑色之硫化物，昇華後轉爲紅色。吾國所謂銀硃，即人造之硫化銻也。

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

第四節 氫化物

銻之氫化物 氫化銻 (ZnH_2) 爲白色固體，具揮發性，能溶於水，而使溫度下降。熱滷其液，則

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

銻之氰化物 三氰化銻 ($SbCl_3$) 為潮解性之結晶體，熔於攝氏七三·二度，變為油狀，凝則成透明之軟塊。以乾燥之氫化氫通入銻中，即得三氰化銻。其以鹽酸與溶解之硫化銻化合而得者，作白色牛酪狀，常稱曰銻膏 (butter of antimony)。

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

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

金之氰化物 以金溶於王水中，即得一種結晶體，其成分爲 $\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，常稱爲金
氯氫酸 (chloro-auric acid)。如將此王水溶液蒸乾，則得三氯化金 (AuCl_3) 溶之水中，再得其結晶 ($\text{AuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)，爲水溶性金鹽中之重要者。

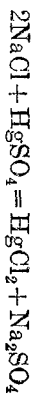
鐵之氰化物 三氯化鐵 (FeCl_3) 爲黃色結晶體，潮解性極強，甚易溶於水。若將純三氯化鐵和水加熱，則一部分分解而與水化合。若在溶液中預加鹽酸，此水分解即不發生。其最簡單之製法，爲以氫通入二氯化鐵中，或以硝酸氯化二氯化鐵而得。

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

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

銻之氫化物 氫化銻 (calomel, Hg_2Cl_2) 卽一氫化銻，產於自然，爲白色粉末，不溶於水。以銻與二氯化銻 (HgCl_2) 混合而熱於鐵釜中，卽得白色之一氫化銻。其昇華後之質甚輕，能浮於水面，故吾國有輕粉之名。一氫化銻久置於光線中，漸轉爲黑色，若與鹼遇則轉黑尤易，蓋因分解而生游離金屬及二氫化銻之故。

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



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

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

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

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

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

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

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

得，其結晶體含二分子之水。二氯化錫和入王水中即變為四氯化錫。四氯化錫之結晶體，含五分子之水。若以乾燥之氫通於熔融之錫，則得無色厚液，不含水分，而在空氣中發煙甚強。能溶於水，溶解時發強熱。自其水溶液可結晶以得種種之含水物，如三水物，五水物，八水物等，其常見於市場者為其五水物，常用為媒染劑。

第五節 硫酸鹽

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

硫酸鋁 硫酸鋁 $[Al_2(SO_4)_3]$ 為白色結晶體，其產於自然界者為 $Al_2O_3 \cdot SO_3 \cdot 9H_2O$ ，乃一種複鹽也。商品硫酸鋁則大抵製自鐵礬土。先用硫酸分解，取其澄清液，然後加入少許氯化鈉，使鐵沉澱。乃取此溶液於鉛器中蒸濃之，即得。用此法製得者，恆含氫質及微量之鐵，故不甚純。其純者必自精製之氫氯化鋁或氯化鋁製之。陶土為不純之矽酸鋁，故亦可用為原料。其法以硫酸處理之，鋁

節溶入液中，砂不溶於硫酸，故存為渣，將此溶液蒸發，即得硫酸鋁。

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

鉀明礬 $[KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O]$ 即通稱之明礬，為硫酸鋁與硫酸鉀之複鹽，結晶為八面體。若曝於空氣中，則漸失水分，表面即失其透明性，甚易溶於水，其溶化度隨溫度上升而急增，在零度時為三·九，至百度時則為三五·七·五分，故極易精製。熱至四十二度，則失其十一分子之水。加熱於明礬時，初以其自身之結晶水而溶解，溫度漸升，水分漸失，至赤熱時，即轉為粉末，稱為燒明礬 (Burnt alum)，更升其溫度，則分解為硫酸鉀、三氯化鋁及三氯化硫。明礬常用於製紙、染色、製革等工業。其稀薄之水溶液生膠狀之沉澱，能挾水中之泥沙下沉，故亦用作淨水劑。

明礬可由明礬石製出。明礬石爲鹽基複性鹽，其成分爲 $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 2Al_2O_3 \cdot 8H_2O$ 。其法取明礬石熱至五百度左右，曝於潤濕之空氣中，約三四月，然後以水浸之，明礬即溶入水中，而氟化鋁則存於渣中。如此製得之明礬，常含有少量之鹽基式明礬。因其曾產於羅馬附近，故用此法所製之明礬，常稱爲羅馬明礬 (Roman alum)。明礬自頁岩製出者亦甚多。此種頁岩以矽酸鋁爲主要成分，而含有硫酸鐵，常稱爲明礬頁岩。取此頁岩灼熱之而曝於空氣中，硫化鐵即氟化而生硫酸，即起作用於矽酸鋁，而生硫酸鋁。同時鐵即轉爲硫酸亞鐵、硫酸鐵及三氯化二鐵。俟其氟化完成，即以水浸出之，蒸發使之濃縮，則鐵鹽之大部分結晶而出。然後再以硫酸鉀或氟化鉀加入。氟化鉀加入後，即與鐵起作用，而分解爲硫酸鉀及氟化鐵。氟化鐵易溶於水，故其所生之結晶易純。然用此法製成之明礬，常含鐵質，須再提純之。若於硫酸鋁之溶液中，加入硫酸鉀，亦可製得明礬。故前所述硫酸鋁之原料，皆可以製成明礬。只以硫酸鉀加入於所得之溶液中可矣。如以硫酸銶或硫酸鈉代硫酸鉀以加入所得之溶液中，即得銶明礬或鈉明礬。銶明礬者，不含鋁之明礬也。詳細稱之，當爲銶鉀明礬，蓋以銶代鋁而得者也。製法以硫酸鉀加入於硫酸銶之飽和溶液中，靜置即得黑色之八面

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

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

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

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

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

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

硫酸銅 硫酸銅 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 亦稱膽礬 (blue vitriol)，爲藍色結晶，含有五分子之水；熱至二百四十度則全失其水，而成色粉末，能溶於水。以銅或氯化銅溶於硫酸中即得硫酸銅。工業中亦有以銅屑爲原料者，銅屑常含有鐵屑，幸其溶解較後於銅，故所得之硫酸銅尚純。亦可以硫與銅屑共熱使成硫化銅，更氯化而成硫酸銅及氯化銅。再以硫酸溶之，如此可增加生成量而省硫酸。硫酸銅亦爲鍊礦之副產物，蓋銅礦含有金銀者，處理以硫酸時即得硫酸銅也。硫酸銅用於電鍍，防銹及媒染等工程中。

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

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

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

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

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

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



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



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

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

第六節 硝酸鹽

硝酸銨 硝酸銨 (NH_4NO_3) 爲白色結晶體，溶於水時能使溫度下降，故冰與硝酸銨之混合物，爲一種降溫劑。以硝酸中和氫氯化銨或以鹵精吸收於硝酸中，均得硝酸銨。

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

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

硝酸鈣 硝酸鈣 $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$ 產於自然，土壤中常有之。有數種含 waters，其含四分子之水者爲透明柱狀結晶體。其無水物甚溶於酒精。硝酸鈣含氮豐富，不適用作肥料。純粹之硝酸鈣以大理石與硝酸化合而成，亦可以硝酸加入氫氯化鈣而得。

硝酸錫 硝酸錫 $[\text{Sn}(\text{NO}_3)_2]$ 爲無色結晶體，從冷水中結晶者含有四分子之水，其得自熱溶液者，則爲無水之八面體。在空氣中燃爲紅焰，故爲製造紅火 (red fire) 之原料。以碳酸錫溶入硫酸，即得硝酸錫。

硝酸鉛 硝酸鉛 $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$ 爲白色結晶體，易溶於水，溶度隨溫度而增。溫度爲十度時，百分水能溶四十八分硝酸鉛，百度時能溶一五三分。加熱即分解而爲氯化鉛。其製法以硝酸分解碳酸鉛或密陀僧而得。若加入過量之密陀僧，則得其鹽基式複鹽 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

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

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

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

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

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

第七節 碳酸鹽

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

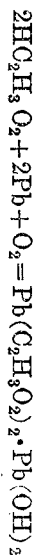
碳酸鋇 碳酸鋇 (BaCO_3) 產於自然界，不易分解，加木炭粉而強熱之，始分解爲氯化鋇與一

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

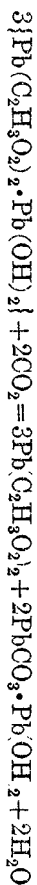
碳酸鈣 (CaCO_3) 廣產於自然，石灰石、大理石、白堊及多數之岩石，均以此為主要成分；亦為地殼重要成分之一。碳酸鈣不溶於水，但溶於含有二氯化碳之水，故天然水中常有之。以可溶性之鈣鹽與碳酸鹽起作用，即得碳酸鈣，為白色之粉末，常稱為沉澱碳酸鈣，用為製造牙粉之原料。

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

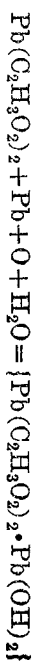
上更鋪此樹皮一層，再列罽其上，如此層層加疊，使達屋頂。屋之周圍亦以樹皮蔽之，以免透風洩熱。約三個月後樹皮因發酵而生熱，醋酸因之蒸發，與鉛起作用而生醋酸鉛。反應如下：



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

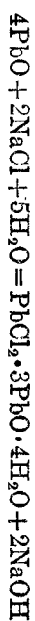


在此作用中，醋酸又重生，故可循環應用，以少量而製成多量之碳酸鉛，重生之醋酸鉛更與鉛起作用而成鹽基性醋酸鉛。反應式如下：

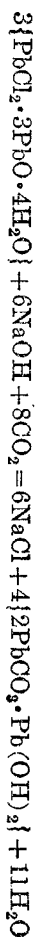


所成之鹽更與二氯化碳化合而生鹽基性碳酸鉛。

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



再以二氯化碳通入之，則得鹽基式之碳酸鉛。



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

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

碳酸鋅 碳酸鋅 ($ZnCO_3$) 為白色之粉末。其製法為以酸性碳酸鈉作用於硫酸鋅而得。如以中性碳酸鈉作用於硫酸鋅，則得鹽基性碳酸鋅。其成分有種種，視生成之情形而異。其中一種之成分為 $ZnCO_3 \cdot 2Zn(OH)_2 \cdot H_2O$ ，用於醫藥。

第八節 磷酸鹽

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

正磷酸外尚有二縮二原磷酸 ($H_4P_2O_7$)，一縮原磷酸 (HPO_3)，亞磷酸 (H_3PO_3)，次磷酸 (H_2PO_2) 及低磷酸 (H_2PO_2) 數種。

二縮原磷酸 二縮原磷酸 ($H_4P_2O_7$) 爲玻璃狀之固體，商場中所售者，普通鑄爲棒狀，稱爲冰磷酸 (glacial phosphoric acid)。能溶於水，其水溶液漸轉爲磷酸，沸之則變化尤速。以正磷酸熱至赤熱，則失其一分子之水而爲二縮原磷酸。反應式如下：



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

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

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



故若將第二磷酸鈉與氫氯化鈉之混合液蒸乾，即得第三磷酸鈉。此鹽受熱不變，但其第一第二鹽受熱後，即失去水分。普通所謂磷酸鈉，乃含十二分子水之第二種鹽，可以碳酸鈉中和磷酸而得，為透明之柱狀結晶體。二縮原磷酸鈉 ($\text{Na}_3\text{P}_2\text{O}_7$) 常用於分析化學中之球珠試驗法 (bead-test)。

第九節 矽酸鹽

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

矽酸鈉 以二氯化矽與碳酸鈉共熔，即得一縮原矽酸鈉 ($N_2Si_2O_7$) 為玻璃狀之膠塊，能溶於水，常稱為水玻璃 (Water Glass)。工業中之製造法，用石英或矽藻土與苛性鈉及碳酸鈉或硫酸鈉之混合劑，在高熱中熔化八九小時而成。此法製成之矽酸鈉，其成分視各項原料之比例而異，約為 $Na_2SiO_3 \cdot 3SiO_2$ 。在工業中水玻璃之用途甚廣，故有大規模之製造。其主要用途為木材及織物之耐火劑及保護劑，雞蛋之防腐劑，又常用為製造人造石膠合劑等之原料。近時吾國有澈海化學工業公司，以北方所產芒硝為原料，加入純砂以製成之，頗足以抵外貨之輸入。

第十節 氫酸鹽

氫酸鉀 氫酸鉀 ($KOIO_3$) 為白色片狀結晶體，其所含之氯極易放出，故為強氯化劑，廣用於

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

第十一節 硼酸鹽

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

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

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

第十二節 鉻酸鹽及一縮二鉻酸鹽

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

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



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

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

第十三節 鉻酸鹽及高鉻酸鹽

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

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

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

第十四節 亞硫酸鹽及一硫酸鹽

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

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

一 硫酸鈉 **一 硫酸鈉** ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 爲無色結晶體，易溶於水，能溶解氯化銀，故廣用於攝影術，名爲 hypo 。其製法甚多，以硫黃與硫酸鈉之溶液共熱，或以硫化鈉與酸性硫酸鈉共熱，皆可得之。路布蘭製鹼法之殘渣中，含有多數之硫化鈣，若加入硫酸鈉及水分，曝於空氣中，即自然氯化，以水浸出後，更以二氯化硫鼓入，即得其結晶體。

第十五節 亞硝酸鹽

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

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

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

第十六節 次氯酸鹽

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

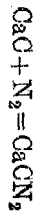
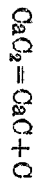
氫化劑故也。有機物之色素因氫化而破壞，遂致褪色，故漂白即氫化作用也。漂白粉之製造，用氫及沸過石灰爲原料，於鉛板或石製之室內，鋪石灰於多孔之架上，約三吋至四吋厚薄，乃自室頂通入氫氣。氫重，下沉於石灰面，因而吸收變爲漂白粉。漂白粉一稱爲氫化石灰 (chloride of lime)，其成分至今未能確定。普通視其成分爲 $\text{Ca} \wedge \text{OCl}$ ，蓋爲一種次氫酸鈣也。商品漂白粉之優劣，視其所含氫量而定，佳者含氫百分之三十七左右。

第四章 金屬之碳化物及精化物

第一節 碳化物

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

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



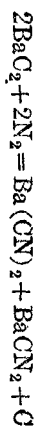
茲述其製法：先將碳化鈣碎爲粉末，置入圓筒形之器中，而以氮通入。電流通過後，溫度漸增，約至八百度即起反應，其反應爲發熱反應，故溫度即自然升高。但溫度不可超過一千四百度，蓋達此溫度，則正成之碲精化物反因而分解也。故反應起後即宜停止電流，約三十至四十小時後，即可告成。乃以空氣通入，俟其降冷，即得塊狀之物，有如焦煤，碎之爲粉，以入市場。碲精化鈣與水遇，即起作用而發生碲精 (ammonia)。



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

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

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



第二節 脣化物

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

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

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

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

黃血鹽 黃血鹽 ($K_4FeC_6N_6$) 爲黃色結晶體，含有三分子之水，能溶於水，味雖苦而無大毒，與腈化物異。熱則分解爲腈化鉀及碳化鐵。自然界中唯少數植物汁含有此鹽，往時用動物廢質如皮屑、角、爪等爲製造原料，今則自乾餾煤之副產物製得之。當煤乾餾時，其中一部分之氫成爲腈化物，被吸收於氯化鐵中。俟其量多，以水洗之，乃分離其銹鹽。更加石灰浸之，得鐵腈酸鈣溶液。沸濃而分離其硫化物後，以氫化鉀加入，卽得一種沉澱物，成分爲 $K_2CaFe(CN)_6$ 。取此沉澱加入碳

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

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



所生成之氫化鉀，用結晶法分離之。其他藥品如過氯鉛等亦常用作氫化劑。

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

第五章 有機物

第一節 碳水化合物及其製造品

糊精 糊精由澱粉製成，常用作黏合劑，其種類甚多，視製造之溫度而異。焙時之溫度自攝氏百七十度至二百七十度，其時間則自二小時以至十五小時以上，隨所需種類而異。其加熱之程度也。白色糊精須熱於低溫度，加熱二小時即足。通常在加熱之前用硝酸（ $O \cdot 12\%$ ）潤之。商品中種類甚多，皆非一定之化合物，而其成分亦不明。更有所謂可溶性澱粉者，實亦一種之糊精，其程度更弱於白糊精。

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

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

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



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

失，且生成之水分漸加，終至失效，故其爲用非真永久之循環，乃有限期者也。

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

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

在化學上稱爲甲醇，爲無色液體，沸於攝氏六六度，其主要用途爲製造變性酒精及蟻醛 (CH_2O)。蟻醛在化學上稱爲甲醛，爲無色之氣體，由木精氫化而成。其反應如下式：



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

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

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

第二節 有機酸及其鹽類

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

醋酐($\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ 爲二分子之醋酸，脫去一分子之水而成，以熔融之醋酸鈉處理氫化醋酐

而得。

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

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

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

醋酸鈉 以碳酸鈉加入粗製之醋酸中，以中和其酸性，加時發生多量之二氧化碳，故須緩緩行之。去其上面所浮之木焦油，而取其棕色之液，濃縮之使結晶，再洗以母液而灼熱之，復溶於水，使之再結晶，則可得甚純之醋酸鈉。極純之醋酸鈉，則須以純酸製之。

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

醋酸鹽之原料。

乙酮

將粗製之醋酸鈣熱至三百度，即得乙酮 (CH_3COCH_3)，常用為溶劑。

氰化醯

以三氰化硫處理醋酸，即得氰化醯 (CH_2COCl)，為無色之液體，遇潤溼空氣則

發煙，應用於有機物之合成。

噁噁醋醯

以醋酸與噁噁共熱，即得噁噁醋醯 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_2\text{CO}$)，為白色之結晶，微溶於

冷水，而易溶於熱水。功能降低動物之體溫，故用作解熱劑，亦為染料製造之中間物。

蟻酸

游離狀之蟻酸 (HCOOH)，存於動物中，為動物毒素之一。故往時製造，即以蟻與水共

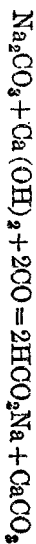
蒸而得之。蟻酸為無色液體，具特臭，沸於攝氏九十度，用於染色及製革。其製造以蟻酸鈉為原料，而

以硫酸分解而得。

蟻酸鈉

以煨製碳酸鈉與乾燥之氫氰化鈣，熱諸高溫，於壓力下導入一氯化碳，則起下式之

反應而生成蟻酸鈉 (HCOONa)。

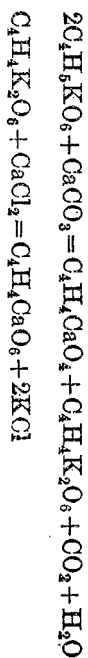


檸檬酸 檸檬酸 $[C_6H_7(OH)(COOH)_3]$ 廣存於植物界中，或為游離之酸，或為其鈉鹽或鉀鹽，不僅果物中含有，即葉根等均含有之；為無色透明之結晶，含有一分子之水，能溶於水，可以人工法合成之。工業製法即用富有此酸之未熟枸橼等橙科植物為原料，榨取其汁而以蛋白加入，澄清之，加熱煮沸，而以石灰乳中和之，仍使其微帶酸性，鈣鹽即結晶而出。其在冷水之溶解度大於沸水，故煮沸而洗滌之，再以冷水洗之，而以硫酸分解之。取其上面之澄清液體，初則蒸發於火上，繼則於減壓之下蒸發之，使之結晶，更用結晶法以純之。

羊酸 羊酸 $(C_8H_{16}O_2)$ 亦存於植物界中，為透明之結晶，含有二分子之水，用以潔白皮革。其製法往時以鋸屑為原料。以鋸屑與氫氯化鈉共熱至攝氏二百四十度，然後以水浸取，而以石灰乳加入，即得羊酸鈣。再以硫酸處理而蒸發之，即得羊酸。現時則此法已漸廢，多以蟻酸鈉為製造之原料。法以羊酸鈉、氫氯化鈉與蟻酸鈉之混合物，共熱至四百四十度，而以硫酸處理之，即得。

酒石酸 酒石酸 $[C_4H_4(OH)_2(COOH)_2]$ 存於植物界中，為鉀鹽或鈣鹽，或為其游離酸，而尤以葡萄所含為多。製造葡萄酒時所生之一種酒石酸鹽，通稱為酒石 (tartar)。酒石酸即可由此

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

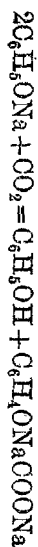


將沉澱物濾過，水洗後以硫酸分解之，即得酒石酸。然後濃縮使之結晶。酒石酸爲無色結晶，共有四種異性體，通常爲右旋體，其最大之用途，即以製吐酒石。

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

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

水楊酸 水楊酸 ($C_6H_4OHCOOH_{(1,2)}$) 爲白色結晶，產於植物中。工業製法，則用石碳酸爲原料。先製成氫氯化鈉之強溶液，而以當量之熔融石碳酸加入，使生石碳酸鈉，蒸發後成爲硬塊，乃碎爲粉末，置於金屬器內，熱至攝氏百度而以乾燥之二氯化碳徐徐通入，同時漸昇其溫度，使達百八十度，最後至二百二十度至二百五十度。此時若通入二氯化碳而無石碳酸之蒸出，則反應完畢。



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



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

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

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

脂酸及甘油 脂酸廣存於動物之脂肪中。所謂脂肪者，即脂酸與甘油 ($\text{C}_3\text{H}_7(\text{OH})_3$) 之化合物也。鹼化之則游離甘油而成脂酸鈉，即俗所謂肥皂是也。故甘油爲肥皂製造之副產品。甘油爲無色之稠厚液體，作油狀，味甜，故有是名。其組織與高級之醇相同。以硫酸加入於脂酸鈉，則脂酸即游離而出。動植物脂肪中以三種脂酸爲主體，即軟脂酸 (palmitic acid)，硬脂酸 (stearic acid)

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

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

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

- (一) 安息酸與甲醇所成之鹽 $C_6H_5COOCH_3$ ，常稱爲 Niobe oil 用爲香料。
- (二) 水楊酸與甲醇所成之鹽 $C_6H_4(OH)COOCH_3$ ，常稱爲 Gathesia oil，用爲香料。
- (三) 蟻酸與甲醇所成之鹽 $HOOCOC_2H_5$ ，爲人造糖酒 (rum) 及烈酒 (arack) 之香料。
- (四) 醋酸與乙醇所成之鹽 $CH_3COOC_2H_5$ ，常用爲溶劑及他種有機物之合成。

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

(六) 醋酸與甲醇所成之鹽 $CH_3COO.C_6H_5$ ，具香蕉香味，亦用作溶劑。

第三節 煤之乾餾副產物

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

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

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

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

煳三醇 [hydroquinone, $C_6H_4(OH)_2$] 為煳之二個氫原子，為二個氫氫基代入而成，為結晶性固體，熔於攝氏一六九度，用作攝影術中之還原劑。

煳三醇 [pyrogallol, $C_6H_3(OH)_3$] 為白色粉末，以沒食子酸和水，於加壓下熱之而得，故又稱沒食子醇，用為攝影術之顯像劑。

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

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

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

如以硝基烴與鹽酸烴礮與甲醇於加壓下加熱，約至二百三十度至二百四十度，而以氫氯化鈉加入，使帶酸性後，以蒸汽蒸溜之，卽得二甲硝基烴 ($C_6H_5N(CH_3)_2$) 爲染料製造之中間物。

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

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

百度而得，用於染料製造。

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

二碳氮基聯脞 以醋酸，三氯化銻與聯脞共熱後，浸入水中，則得棕色之粉末，沉於水底。洗淨後用昇華法提煉之。其二氮氮基之代入者爲茜紅 [alizarine, $C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)_2$]，本存於茜根，爲重要之紅色染料。人工合成法即以聯脞磺酸之鈉鹽，與氫酸於壓力下共熱。俟其冷後，浸於沸水中，加入鹽酸，即沉澱而出。其現於市場者，或爲結晶或爲厚糊狀。

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

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

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

第四節 石油產物

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

商 品 名	比 重	主 要 成 分
Cymogene	0.588	C_4H_{10}
Petroleum <div style="display: inline-block; vertical-align: middle;"> { Rhigolene Gasolene </div>	0.625—0.631	C_6H_{10}
	0.622—0.666	C_6H_{14}
C. Naphtha	0.680—0.700	—

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

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

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

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

中華民國二十二年三月初版

(一〇二九二)

工業叢書 工業藥品一冊

每冊定價大洋貳角伍分

外埠酌加運費匯費

著者 高 銛

發行人 王 雲 五
上海河南路

印刷者 商務印書館
上海河南路

發行所 商務印書館
上海及各埠

* 版 翻 *
* 權 印 *
* 所 必 *
* 有 究 *

44



31
33
2)

1051