

# 毒氣化學

DR. MARIO SARTORI 原 著  
DR. HANS KLUMB 原 譯  
劉 泰 庠 重 譯

正 中 書 局 印 行



實價  
1.40 元



版權所有  
翻印必究

中華民國二十六年七月初版

毒氣化學

Die Chemie der Kampfstoffe

全一册 實價國幣一元四角

(外埠酌加運費滙費)

原	著	者	Dr. Mario Sartori
原	譯	者	Dr. Hans Klumb
重	譯	者	劉 泰 庠
發	行	人	吳 秉 常
印	刷	所	南京河北路本局
發	行	所	南京河北路童家巷口局
			正 中 書 局
			上海福州路
			南京 福太 路

(836)

## 德文原譯序言

德國文獻上關於化學戰爭之書籍，曩稱富裕。如述化學戰劑之生理作用者，則有 Flury 與其他學者合著之書；言其醫學治療者，則有 Bücher 及 Muntsch 之書；論其作戰技術者，則有 Hanslian, Meyer 及 U. Müller 等之巨著。但自 H. Stoltzenberg 之工作，乃使吾人察覺此中尚渺詳於化學一部份之專籍。

戰後之德國化學家，因受凡爾賽條約之限制，必須停止該項工作之進行。於是關於此方面之知識及興趣亦祇能放棄。而其他各國在戰後努力研究所得之結果及其整個情形，德國遂亦不甚知悉。茲欲明瞭國外研究之重要各點，余信翻譯 Sartori 博士之書，以其由國外已成之工作中所取得之概觀，介紹給吾德國之專門家，俾對此方面有興趣之德國讀者，有一良好參考，以供研討。

余之同工作者 W. Flaig, Th. Haase, 及 R. Odenwald 諸先生，給予援助甚多。謹借此機會，深切致謝。並承 Sartori 博士為余校閱，又在譯本中加以應有之更動與改善，尤所欽感。

1935

Hans Klumb

## 張 序

嘗曠覽毒氣化學之文獻，以爲除長篇論文而外，尙缺乏以科學爲基礎之著作。各國名著，如德 Meyer 與 Hanslian 之書，均以戰術之施用爲基點，Stoltzenberg 一書，則以少數實驗室製備爲目的。美之 Fries and West，英之 Farrow 諸書，其性質與 Hanslian 之作相近，乃重述二十年前歐洲中之毒氣戰狀況。他如比之 Deutrebände，德之 Flury，法之 Héderer et Istin，美之 Henderson and Haggard 與 Vedder 諸書，則論述一般毒氣之性質，生理作用，及醫藥治療等。英人 Haldane 一書，對於毒氣之估價及將來之出路，初不因其爲袖珍小本，而言之頗多中肯。然於化學方面，則仍語焉不詳。其他關於化學戰爭之著作，何止千百；卽在我國，近日亦幾汗牛充棟矣。然誠能以科學爲中心者，則一無所見也。茲有 Sartori 博士所著一書，完全以科學爲根據，乃關化學戰爭述作之新紀元，故出版以來，備受各國學者之歡迎。今劉君根據 Hans Klumb 氏德文譯本加以逡譯，俾國內言毒氣戰者，得一正確之科學依據。而對於專攻化學者，使多一有價值之參考焉。德譯原著間有錯誤處，劉君且一一加以改正，是則此書之價值，豈僅在逡譯而已哉。

二十六年春謹爲序。

張郁嵐，南京。

## 原 序

1914—1918 年之世界大戰，於軍用化學開一新部份，即毒氣是也。

自 Ascanio Sobrero 氏在 Turin 化學院發明硝化甘油，乃啓軍用化學之端，所努力者俱爲爆炸物之研究。惟此時發展之新趨勢，則爲以毒害人類器官之物質，引作戰場之用。自此以後，化學戰劑之研究，遂成爲化學上重要而複雜之問題。惟近日一般對於所謂毒氣之認識，既不精確又屬膚淺，非言之過甚其辭，即太抑其值，因之急需一書，集合已知之毒劑，而闡述其化學構造，製造方法，及各項性能，俾使疏晦之處，俱得明白曉密。且德，美，俄各國所發表關於毒劑之書籍，既詳且夥，在意國則不多觀。今 Sartori 博士編撰此書，堪補意國科學文獻上之一大缺陷。

Sartori 博士爲余弟子，其書廣集各方面之記載，註錄日期來源，並詳其學理根據，是當公諸意國出版界，俾化學專家得一可靠而且實用之參考書，青年學子亦獲一有價值之教本焉。

羅馬，1933 年 4 月

Guido Bargellini 教授

## 譯 者 序

國際風雲，日趨險惡，備戰各國競相努力於新兵器之研討。其中尤於化學戰劑一項，進行不遺餘力。惟咸以國防關係，珍祕不宜，故吾人亦無從得窺全豹。今意國 Sartori 博士，蒐集世界各國所發表關於毒氣化學之文字，編成「毒氣化學」一書，闡述各種毒劑之性能，化學構造，實驗室製備，工業製造，以及分析方法，誠為關於毒氣化學之唯一佳作，問世之後，備受讀者歡迎。即以化學著述素稱宏富之德國，不久亦由 Klumb 博士遂譯印行，更足見是書之價值。原書序者 Bargellini 教授，曾謂意人對於毒氣化學，尚無深刻之認識，而是書之作，足以喚起注意。返觀吾國，對於化學戰劑認識之程度，較之意國，相去更遠，是則此類重要書籍之亟需介紹，自不待言。爰於暇晷，由德譯本譯成此書，或亦為吾國化學界及關心國防者之一助歟！惟譯者譚陋無文，譯述未當之處，在所不免，尚祈海內專家有以指正之。

本書翻譯伊始，備蒙鄺堃厚博士多方鼓勵，及張國治博士隨時指教，得完篇幅。譯竟又承鄺堃厚童致誠兩博士詳加校閱，指正尤多。謹誌數語，藉申謝悃！

南京，二十六年一月

劉泰庠

## 導 言

有科學組織的化學戰爭之肇始，當爲 1915 年 4 月 22 日，德軍在 比國 Ypern 地方之吹放氯氣。

自此時起，即開始一般戰用毒氣之研究，大戰以前之文獻，關於此項物質之物理性及化學性，殊少詳盡紀載，而尤以生理性能爲最，且其所討論者，多屬偶然發生之事實，並無具有系統之實際研究也。

固有之毒物，如膾鹼類及醫藥上應用之神化合物等，曾作詳盡之研究，然此等均非戰用毒劑也。

殆至 1914—1918 年大戰中，利用毒物作爲兵器之後，遂使各國化學家，於研究各物質之毒害作用外，並及其化學的、物理的與工業上之性能，俾廣集已有事實及新知材料，以鑑定其是否可作戰用毒氣。

吾人於此，始以經濟之觀點，檢查其製造方法是否適宜；對於已知之毒物，則尋求其極有效力之使用方法；並根據化學分子之構造，以製成想可應用之毒物而研究其對於生理上之性能也。歐戰末期及戰後，更以軍事上驚襲敵人爲目的，綜合新的毒氣，以期代替曾經引用之各種物質。

此項研究之範圍，據美國之報告，其在 Edgewood 兵工廠中曾經探討者，多至四千餘種。曾經戰地試用者，計五十四種，至大戰末期，



尚在實際應用者，僅十二種。

根據實際施用之條件，而選擇適用毒氣之結果。吾人審知各種物質在施用之前，須適合化學的、物理的及工業上之嚴格要求。在事實上，一種化合物除應具有可用之性能及滿意之生理作用外，尚須備具下列各點：

1. 在國內是否有基本原料，可用簡單而經濟之方法以製造。
2. 是否具有適宜之物理性質，如其蒸汽比重較空氣為大，其熔點與日常溫度之平均值相近；汽壓高低適當，俾在空氣中蒸發，易達到致死濃度，然又不太過。其化學之安定性，能貯藏較久，亦不致漸形改變。以及其他性質，如需要一種複雜而製備困難之防護藥劑等。

根據此項觀念，在戰時及戰後所作研究昭示吾人者，有下列二點：

1. 所有對於人體器官有毒害作用之物質，不能悉數充作戰用毒氣。
2. 最有效之毒氣為有機化合物。無機化合物中，雖亦有毒性劇烈者。但因其物理性與化學性之不適，不宜為戰用毒氣。

是以 1914—1918 年之歐洲大戰，在化學方面（尤以有機化學為然）闢一新支系，其中僅有一部分與毒物化學 (Chemische Toxikologie) 相互契合而已。

此門新科學之研究，最特異者，即為實際試驗之艱難，與需要工作人員，除為化學家，生理學家以外，兼須具有兵工技術之能力。

余信對於將來之毒氣研究，尚缺一確實參考材料，以供工作者之使用。且各方期望甚殷，以在各種軍用化學書中，常付缺如或淺鮮討

論之文獻，及關於化學之問題，有特編一書之必要。故余不揣棉薄，不辭艱辛，遍集迄今已公開發表之材料，以化學爲主旨，論述堪資應用之各項戰劑，而成此書。

書成付梓，余謹感謝 N. Parravano 與 G. Bargellini 兩教授對余之指教與惠助。

Mario Sartori

# 目 次

導 言 …… 1

## 總 論

第一章 軍用毒劑之重要性質 …… 1

1. 比重 …… 2

2. 蒸汽壓 …… 3

3. 揮發度 …… 5

4. 沸點 …… 7

5. 熔點 …… 8

6. 黏着性 …… 9

7. 安定性 …… 11

第二章 化學構造與毒害作用之關係 …… 13

1. 鹵原子之影響 …… 13

2. 硫原子之影響 …… 15

3. 砷原子之影響 …… 16

4. 硝基之影響 …… 17

5. 氰基之影響 …… 17

6. 分子構造之影響 …… 18

7. Meyer 氏之學說 …… 19

8. 基本毒根與補助毒根論	20
第三章 軍用毒劑之分類	24
1. 物理性之分類	24
2. 戰術上之分類	25
3. 生理性之分類	25
4. 化學性之分類	26
a. Jankowsky 之分類	27
b. Engel 之分類	29
<b>各 論</b>	
第一章 鹵素	33
1. 氯	33
2. 溴	40
第二章 光氣	45
第三章 含鹵醚	63
1. 二氯二甲醚	64
2. 二溴二甲醚	66
第四章 有機酸之含鹵酯	68
A. 甲酸甲酯屬	68
1. 氯甲酸甲酯	69
2. 氯甲酸甲酯之一氯、二氯、及三氯衍生物	70
a. 氯甲酸一氯甲酯	72
b. 氯甲酸二氯甲酯	73
c. 氯甲酸三氯甲酯	74

B. 乙酸乙酯屬	79
1. 氯乙酸乙酯	80
2. 溴乙酸乙酯	81
3. 碘乙酸乙酯	83
第五章 芳香屬酯	85
1. 氯甲基苯	86
2. 溴甲基苯	89
3. 碘甲基苯	90
4. 磷硝基氯甲基苯	91
第六章 丙烯醛	95
第七章 含鹵酮	100
A. 脂肪族	100
1. 氯丙酮	101
2. 溴丙酮	103
3. 1-溴丁酮	106
B. 芳香族	107
1. 苯氯乙酮	108
2. 苯溴乙酮	112
第八章 含鹵硝基化合物	114
1. 氯化苦	114
2. 溴化苦	122
第九章 氰基化合物	129
1. 氯氰酸	129

2.	氟之鹵化物	133
a.	氯化氟	134
b.	溴化氟	137
c.	碘化氟	140
3.	氟溴甲基苯	141
4.	二氯化異氟苯	145
第十章	硫化合物	155
A.	硫醇及其衍生物	155
1.	氯化三氯甲硫	155
2.	硫光氣	157
B.	硫醚及其衍生物	159
1.	芥氣	160
2.	溴芥氣	177
3.	碘芥氣	178
C.	二氯化硫醯及硫酸酯	185
1.	氯磺酸	186
2.	二氯化硫醯	188
3.	硫酸甲酯	190
4.	硫酸二甲酯	190
5.	氯磺酸甲酯	193
6.	氯磺酸乙酯	194
第十一章	砷化合物	198
A.	酯肪族砷類	199

	目	次	5
1.	二氯化甲肅	...	200
2.	二氯化乙肅	...	206
3.	氯乙烯肅	...	210
B.	芳香族肅類	...	224
1.	二氯化苯肅	...	225
2.	氯化二苯肅	...	227
3.	溴化二苯肅	...	237
4.	氰化二苯肅	...	237
C.	雜環族肅類	...	241
1.	氯化二苯胺肅環	...	243

## 附 表

表 1. 氣體計算表

表 2. 1914—1918 年大戰期內施用之重要毒劑表

表 3. 歐戰末葉及戰後製備與研究之化學戰劑表

# 總 論

## 第一章 軍用毒劑之重要性質

### 軍用毒劑之定義

在 1914—1918 大戰期中，習用毒氣 (Gas) 一名詞，乃總括一切應用於戰爭之化學物質而言。除若干物質，在尋常溫度與壓力下，呈氣體狀態者外，其他不論為液體或固體，亦皆以毒氣二字名之。蓋其命名原則，實以此種物質於應用時與發生作用時之物理狀態為根據也。

迺者則以軍用毒劑 (Kampfstoff) 易毒氣二字。所以有此名稱者，俾可包含一切化學化合物，不論為氣體，液體，或固體，凡能揮發成氣，或自行轉變為煙或霧，而具有與毒氣同樣之毒害性能者均屬之。軍用毒劑散布於空氣中，雖數量甚少時，亦可由其對於生理上之毒害作用（窒息，催淚，咳嗽，噴嚏），而使敵人失却戰鬥能力，或竟致死。

### 軍用毒劑之性質

此種毒劑之重要性能，於戰事極有關係。今所欲考慮者，為比重，汽壓，揮發度，沸點，熔點，黏着性，及對於化學物之抵抗性（即安定性）是也。



一. 比重 (Dichte) 欲使毒物具有戰用之價值, 則其氣體或蒸汽須具有較空氣為大之比重。

事實上, 毒劑之比重較空氣為大者, 始能造成一定濃度之毒障, 而又有下沉地面或侵入低窪處所之傾向。且因其比重較大, 故此種毒障不但具有適宜之性能, 並可擴散於空中, 及在地面黏着較久。反之, 比重較空氣為小, 則有上升之趨勢, 化為雲煙, 煙消雲散, 而作用盡失。

物質在氣體或蒸汽狀態之比重, 可依習用之方法, 視為理想氣體 (Ideales Gas) 而定之, 雖不甚正確, 但於實用已足。即將毒劑之分子量以氣體之分子容積 (Molekularvolum) 除之, 再以一升 (liter) 空氣之重量除之, 即得該毒劑在氣態之比重。

$$D = \frac{M}{22.41 \times 1.293}$$

$D$  = 氣體或蒸汽在  $0^{\circ}\text{C}$ . 與 760 mm 時之比重。

$M$  = 該物之分子量。

22.41 = 氣體之分子容積。

1.293 = 一升空氣在  $0^{\circ}\text{C}$ . 及 760 mm. 時之重量。

下表所示, 為以空氣為標準所得各種重要毒劑之比重:

表一 軍用毒劑之比重(空氣=1)

氫氰酸	0.94	芥氣	5.40
氯	2.49	氯化苦	5.68
光氣	3.50	雙光氣	6.90

上表所列之軍用毒劑, 除氫氰酸外, 均較空氣為重。故於應用氫氣

酸時，曾試合他種混劑，使其蒸汽沉滯於地面附近。

二. 汽壓 (Dampfdruck) 不論液體或固體物質，俱有轉變為氣體之趨勢。故任何物質，按照溫度之高低，發生蒸汽，而具有相當之壓力，此項壓力，名曰汽壓，以 mm. 水銀柱計之。

此項物理常數，至為重要，蓋因毒氣攻擊，尤以毒物對於呼吸器官之襲擊，皆繫於此。凡毒劑在尋常溫度時汽壓甚大者，方有足量之毒物混入空氣之中，而能於極短時間內到達生理毒害作用之目的。汽壓之測定方法甚多，或用靜置法 (Static Method)，或用通氣法 (Dynamic Method)，其詳細情形，可參閱此方面之專書 [Ostwald-Luther: Physikochemische Messungen, Leipzig (1925)]，故不敘述。

推算在各種溫度時之汽壓，其公式亦有多種。常用者，則為 Régnault [Winkelmann: Handbuch d. Physik, III 950, (1906)] 之實驗公式，

$$\log P = a + b\beta^t + c\gamma^t$$

此式亦可簡化而應用之如下 [Baxter u. Bezenberger: J. Amer. Chem. Soc. 42 1386, (1920); Herbst: Kolloidchem. Beih. 23 323, (1926); Mumford u. Mitarbeiter; J. Chem. Soc. 589, (1932); Liberman: Khimija i Teciologija Otravljajustscikh Vesctscstv, Moskau (1931)],

$$\log P = A - \frac{B}{273+t}$$

此式中  $A, B$  兩值，為各物之特性常數，可於該物在不同壓力  $P_1$  與

$P_2$  時，測定其不同之沸點  $t_1$  與  $t_2$ ，乃得含二個未知數之聯立方程式如下：

$$\log P_1 = A - \frac{B}{273 + t_1}, \quad \log P_2 = A - \frac{B}{273 + t_2}$$

由此二式，即可計算  $A$ ,  $B$  之值。

各種研究之結果，示知通氣法實際測定之汽壓，與是項計算值，頗為一致。惟於計算  $A$ ,  $B$  二值時，須選擇  $t_1$  與  $t_2$  兩溫度之相差數，至少應有  $70^\circ\text{C}$ . 之間隔。

Baxter 與 Mumford 等(見上)應用此法，求得  $A$ ,  $B$  之值，而計算各種軍用毒劑之汽壓，列如下表：

表二 A, B 二常數之值

	A	B
光氣	7.5595	1326.0
氯化苦	8.2424	2045.1
溴化氫	10.3282	2457.5
芥氣	8.0425	2612.8
二氯化甲砷	8.6944	2281.7
氯化二苯肺	7.8930	3288.0

各物在不同溫度時之汽壓，即可取上表  $A$ ,  $B$  之值，代入上述公式中而算得之。

在  $20^\circ\text{C}$ . 時，各種重要軍用毒劑之汽壓(mm 水銀柱)，如下表：

表三  $20^\circ\text{C}$ . 時之汽壓

氧 溴 甲 基 苯	0.012 mm. Hg.
芥 氣	0.115

路易氏氣	0.395
雙光氣	10.3
氯化苦	16.9
氯化氮	1001.0
光氣	1173.4

由上表以觀，各毒劑之汽壓，相差甚巨，如光氣，氯化氮等，其汽壓俱大於一氣壓；而其他如芥氣、氰溴甲基苯等，則汽壓極低。故欲使在軍事上應用奏效，必須採取特種方法，俾獲良好結果。

三. 揮發度(Flüchtigkeit) 所謂揮發度者，即在一立方米 (Kubikmeter) 之空間內，於一定溫度時所含該物之飽和重量是也。通常則多以一立方米空氣中含若干 mg 或  $\text{mm}^3$  計之。若已知該物之重量及比重，則該物之容積 ( $\text{mm}^3$ )，可以下式算得。

$$\text{mg} = \text{mm}^3 \cdot d$$

式內之  $d$ ，即為該物之比重。

揮發度為選擇及評論毒劑之最重要的因子。

在某一溫度  $t$ ，一物質之揮發度  $V_t$ ，可由下式求之。

$$V_t = \frac{M \cdot 273 \cdot p \cdot 10^6}{22.4(273+t)760}$$

$M$  = 該物之分子量，以 g 計之。

$p$  = 該物在溫度  $t$  時之汽壓，以 mm. 水銀柱計之。

在 20°C 時，各種重要軍用毒劑之揮發度，集列如表四：

表四 20°C 時之揮發度

氯化二苯肺	0.17 mg/m <sup>3</sup> 空氣
氯化二苯肺	0.35

芥氣	625
溴甲基苯	2,400
雙光氣	53,000
二氯化甲胛	74,000
氯化苦	184,000

如表四所示，各種軍用毒劑之揮發度大小懸殊。例如氯化二苯胛之揮發度，於 20°C. 時，僅 0.35 mg/m<sup>3</sup>，而氯化苦在同溫度時，竟達 1840,00 mg/m<sup>3</sup> 之多。因之各種毒劑，應用各異，而其使用方法上之不同，尤屬切要。

且軍用毒劑之揮發度，對於溫度頗有關係。Herbst [Kolloidchem Beih. 23 340(1926)] 曾加以研究，得下述之定則：

『在 10°—30°C. 之間，溫度每增高 1°C. 其揮發度則增加 10%』

表五所列舉者，為芥氣在 15°C. 與 25°C. 間實測之揮發度，可與用 Herbst 定則所推算之數值，作一比較。

表五 芥氣之揮發度

溫度 °C.	揮發度 mg/m <sup>3</sup>		溫度 °C.	揮發度 mg/m <sup>3</sup>	
	實測值	計算值		實測值	計算值
15	401	401	21	682	687
16	439	441	22	743	750
17	480	482	23	810	817
18	525	528	24	881	891
19	573	577	25	958	969
20	626	630			

以使用毒氣攻擊者之立場言之，則揮發度因溫度之上升而增加，頗為有利，而尤以甚難揮發之毒劑為然。

四. 沸點 (Siedepunkt) 物質之溫度漸增, 則其汽壓漸大, 至某一溫度時, 其汽壓適等於大氣之壓力, 是時之溫度, 謂之沸點。物質之沸點愈低, 則汽壓愈高, 而揮發度亦愈大。

表六 幾種軍用毒劑在壓力760 mm 時之沸點

氯	-33.5°C.	雙光氣	+107
光氣	+8.2	氯化苦	+113
氫氰酸	+26.2	芥氣	+217
溴化氫	+61.0	苯氣乙酮	+215

依據上表, 各種毒劑之沸點, 亦相差甚巨。因沸點之不同, 所引起之生理作用亦異, 故在戰地實際施用時, 有種種不同之方法。如欲在短時間內, 造成高濃度之毒氣, 則須應用沸點較低之毒劑; 反之, 欲在戰地造成長時間之毒作用, 則非用沸點較高之毒劑不為功。據 **Herbst** 氏之研究, 謂自各物之沸點, 可探知其揮發度之大小。下表所列, 即依沸點之遞降, 排就次序, 並附 20°C. 時之揮發度, 以示二者之關係。

表七 沸點與揮發度之關係

點沸(760 mm)	揮發度(20°C.)	沸點(760 mm.)	揮發度(20°C.)
°C.	mg/m <sup>3</sup>	°C.	mg/m <sup>3</sup>
300	3	230	380
290	6	220	630
280	12	210	1,000
270	25	200	1,550
260	50	190	2,000
250	100	180	4,600
240	200	170	9,000

160	14,000	120	68,000
150	21,000	110	100,000
140	31,000	100	155,000
130	49,000		

Herbst 氏根據是項數值，得下列定則，以綜括沸點與揮發度（20° C. 時）之關係。

（甲）沸點在 300—230°C. 之間者，沸點每減小 10°C.，則其揮發度增加一倍。

（乙）沸點在 230°C. 以下者，每減小 10°C.，則揮發度加大 1.5 至 1.6 倍。

五. 沸點 (Schmelzpunkt) 一物質液態與固態互相平衡之溫度，謂之熔點

表八 幾種軍用毒劑之熔點

氯	-102°C.	氯氣酸	-15°C.
氯化苦	-69°C.	芥氣	+14.4°C.
雙光氣	-57°C.	苯氣乙酮	+58°C.

物質之熔點，對於軍事上之應用，頗為重要，一物質之能否用作軍用毒劑即賴於此。吾人熟稔沸點甚高之毒劑，其揮發度必甚小，則在嚴寒之冬季，勢難應用。如欲用之，非溶解於沸點較低之溶液中不可。例如純淨之芥氣，熔於+14°C.，故大戰時以氯苯(chlorbenzol)為溶劑，使熔點降低，方可應用。芥氣溶於氯苯或四氯化碳中之各種溶液，其熔點如下：

溶液%	氯 苯	四氯化碳
	熔點°C.	熔點°C.

0	13.4	13.4
10	8.4	9.8
20	6.4	6.6
30	-1.0	3.1

因知用氯苯為溶劑，則其溶點之低降，較用四氯化碳時為甚。故通常多用之。

六. 黏着性 (Sesshaftigkeit) 所謂黏着性者，即謂毒劑在空地上滯留，而發揮其毒作用之時間是也。

有關於黏着性之因子甚多，其主要者，則為蒸發速度 (Verdampfungsgeschwindigkeit) 與空氣之溫度是也。Leitner [Militärwissenschaft u. Tech. Mittel, S 662 (1926)] 建議下列公式以計算之。

$$S = \frac{C_1}{C} = \frac{P_1}{P} \sqrt{\frac{M_1 T}{M T_1}}$$

$S$  = 毒劑之黏着性，

$C$  = 毒劑在絕對溫度  $T$  時之蒸發速度，

$C_1$  = 水在  $15^\circ\text{C}$ . 時之蒸發速度，

$P$  = 毒劑在  $T$  度時之汽壓，

$P_1$  = 水在  $15^\circ\text{C}$ . 時之汽壓 = 12.7 mm.,

$M$  = 毒劑之分子量，

$M_1$  = 水之分子量 = 18 g.,

$T$  = 空氣之絕對溫度，

$T_1$  =  $15^\circ\text{C}$ . 之絕對溫度 =  $273 + 15 = 288^\circ$

由此式算得之黏着性，其單位為毒劑蒸發之時間，與在  $15^\circ\text{C}$ . 及同樣



狀況下同量之水，所需蒸發時間之比例。

茲將數種軍用毒劑在不同溫度時之黏着性，依上列公式計算之結果，列於下表(假定水在 15°C. 時之黏着性等於一)：

表九 數種軍用毒劑之黏着性

溫度 °C.	-10	-5	0	+5	+10	+15	+20	+25	+30
光氣	0.014	0.012	0.01	0.008	—	—	—	—	—
氯化苦	1.36	0.98	0.72	0.54	0.4	0.3	0.18	0.18	0.14
雙光氣	2.7	1.9	1.4	1.0	0.7	0.5	0.4	0.3	0.2
路易氏氣	96.0	63.1	42.1	28.5	19.6	13.6	9.6	6.9	5.0
芥氣(液體)	—	—	—	—	—	103	67	44	29
芥氣(固體)	2400	1210	650	383	181	—	—	—	—
氫溴甲基·苯	6930	4110	2490	1530	900	610	395	260	173

根據 Nielsen [ z. f. p. ges. Sch. in Sprengst. 26 420 (1931) ] 研究之結果，謂此項數字僅為近似值，惟其大小的次序當不乖誤。並謂 Leitner 之公式，以水之蒸發速度相比，而實際上大氣中原已含有相當水分，故水之蒸發速度，必減低甚多。今依此式推算之數值，雖僅屬約數，但為實際應用計，祇求其與他種標準物質之比較黏着性，已可滿意。例如芥氣與路易氏氣之黏着性，在 25°C. 時為 44 與 6.9，此即謂在 25°C. 時，芥氣之黏着性較路易氏氣，約大六倍也。

此項約計，並不計及大氣情況，與毒劑對於水分之安定性，或地面其他情形。

Leitner 亦謂，由是所得之黏着性，僅能適用於乾燥天氣時之空曠地形，若施於高低不同之地形，則須二倍之；或在特殊地形上，尚須三倍之。

### 七. 安定性 (Festigkeit gegen chemische Einflüsse = Stabilität)

自化學立場言，戰爭中使用化學毒物，切須注意其對於各種環境之抵抗力。最關緊要者，當為天時氣候之狀況。現在所視為適於軍用之諸毒劑，對於空中之氧，固毫無變化；但對於空中之水份，則多少必有分解毒劑之可能，尤於下雨時為然。

關於毒劑遇水之分解情形，Rona [Z. f. ges. Exp. Med. 13 16, (1921)]曾研究之。有遇水立刻分解者，如光氣，二氯甲醚 (Dichlormethyläther) 等，有分解稍緩者，如芥氣，有分解更緩者，如溴甲基苯，碘甲基苯，溴甲基·甲苯 (Xylylbromid) 等，及實際上遇水不受影響者，如氯化苦，氯丙酮，碘丙酮等。又如路易氏氣，則遇水分解極易。故 Vedder [Medical Aspects of Chemical Warfare, 158 (1925)]曾謂此劑雖有劇毒，但因其高度水解，在空曠區域幾毫無威力。

據 Meyer [Der Gaskampf u. die chemische Kampfstoffe S. 94, (1926)]之意見，謂含氧之毒劑，與相當之含硫化物相比，遇水較為安定。且其不易分解之程度，因碳鏈 (Kohlenstoffkette) 加長而增大。

以戰事上之應用言，毒劑對於水是否安定之研究，頗為重要。蓋可以決定某種毒劑在某種溫度下是否可用，可預測其毒害敵人有效時間之長短。

除此之外，軍用毒劑對於常易遇到之中和劑，如鹼液、酸液與氧化劑等，亦以不起變化為宜。其對於化學藥品之抵抗力，頗為重要；如毒劑具此性能而防護方法不甚困難者，則作為軍用之價值愈大。

從技術方面言，對於加熱及爆炸是否安定，於裝填砲彈時，亦頗重

要。

所謂加熱安定者，則因砲彈由砲管射出之時，摩擦發熱，或彈藥爆炸生熱，因之溫度增高，軍用毒劑當以不分解為佳。此種性質，極關重要，故化學毒物，不下數千種，而適用於軍事上者，為數甚少，實病於此。

軍用毒劑中，氰溴甲基苯在高溫度時頗不安定。他如氯化二苯肅、苯氯乙酮等，則能忍受高溫，而不致分解。此外如氯化苦、雙光氣等，雖在高溫分解，幸分解後仍為毒性相同之物質，故用之頗為優良。

對於爆炸之安定性，即指裝實砲彈之毒劑而言，如苯氯乙酮、氯化二苯肅等，於爆炸時甚為安定。

此外較為重要者，則為軍用毒劑對於貯藏器或裝置器之材料，如彈殼或貯藏器之鐵質等，有無腐蝕作用，溴甲基·甲苯，局部氯化之甲酸，與氰溴甲基苯等，均有此種腐蝕作用。

因欲防止貯藏器或彈殼金屬之被毒劑腐蝕，故裝填毒彈，至為困難，有時並須採取特殊之方法。(1)貯器之金屬面，塗以不為毒劑所侵蝕之薄層物質(如油漆、搪磁、塗錫等)；(2)用補助貯器，隔絕毒劑與彈殼之直接接觸(用玻璃器或鉛筒等)；(3)應用安定劑，以防止毒劑分解而產生腐蝕性之物質。

## 第二章 化學構造與毒害作用之關係

自有毒害性能之物質用作兵器後，遂引起近年來學者研究其化學構造對於生理作用之關係。此項研究，頗有深刻之意義，因一方面有發明新毒物以作軍用之可能，同時又得乘機探索物質之構造，與其毒害作用之種類（如催淚、窒息或噴嚏等）。

對於是項問題，已有多種理論與實驗之工作。惟因研究之時間尚短，而事實上各國均守秘密，故欲確立一普通定律，尚不可能。然學者對此研究，趣味極為濃厚，故公開發表者，亦已有數種觀察與臆斷之學說，如加入某原子或原子團（Atomgruppe）於某一物質中，可得某項之毒害作用等。

在1914—1918年歐戰期中，所採用之毒劑，大部均為有機化合物，僅有少數為無機化合物，如三氯化砷 $(AsCl_3)$ ，及溴 $(Br_2)$ 等，此種無機物，雖其毒害性較弱，但因戰事初期易於製造，且單獨可以使用，故多用之。其他無機物如磷化氫 $(PH_3)$  砷化氫 $(AsH_3)$  銻化氫 $(SbH_3)$ 等，其毒性固強，但因具有不適宜之物理性質，遂遭屏棄。

有機化合物之有毒害性能者，類皆含有鹵原子，硫原子，砷原子，硝基 $(-NO_2)$ 與氰基 $(-CN)$ 等。某種物質中有此種原子或原子團之存在，與其分子之構造，遂成現時研究軍用毒劑生理作用之中心。

**鹵原子 (Halogenatome) 之影響** 鹵素本身，對於人體及動物之

機能，已有相當之毒害作用，其作用力則依鹵素原子量之遞增（自氟至碘）而減弱。此種原子量增加，使生理作用減小之關係，正與原子量增大，與氫之化合力減小之關係，成相似之規則。

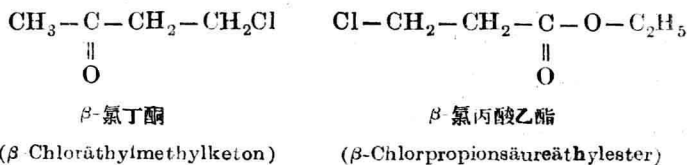
物質分子中所含之鹵原子，因種類與數量之不同，其引起之毒害性能亦各異。

然則影響如何？及何種鹵原子發生如何之作用？據吾人所知，凡含鹵素原子量較大之化合物，其催淚刺激性（Tränenreiz）較強。例如溴丙酮較氯丙酮為強，碘甲基苯較溴甲基苯或氯甲基苯為強；惟其毒害作用（eigentliche toxische Wirkung）則因鹵素原子量之增大而減小，例如二溴化碳酰（Kohlenoxybromid）之毒性，較二氯化碳酰（即光氣，Kohlenoxychlorid = Phosgen）為弱，溴化苦（Brompikrin）較氯化苦（Chlorpikrin）為弱。

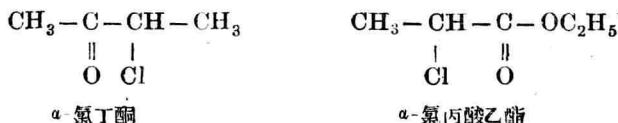
至於物質中所含鹵原子數目多寡之影響，可略述如下。一物質由於一個鹵原子所造成之刺激作用，若增加鹵原子之數量，則其刺激性反減弱，而窒息性激增。如含氯之甲酸酯，即為一極佳之例。氯甲酸一氯甲酯（Chlorameisensäuremonochlormethylester）之催淚刺激性甚強，而氯甲酸三氯甲酯（即雙光氣，Chlorameisensäuretrichlormethylester）之作用，幾全為窒息性，不復有催淚刺激性存焉！

他如硝基甲烷（Nitromethan）一系之氮衍生物亦然。二氮衍生物（Bichlorderivat）之毒害性，不及三氮衍生物——即氯化苦——之強。但此項規則，亦非盡然。且有數種物質，因鹵原子數量之增加，而反使其原有之毒害性減小，或甚至毒性全失者。如芥氣與氯化二苯肼等，即其例也。

鹵原子在物質分子中之位置，對於毒害性能亦有相當之影響；茲以脂肪族化合物為例，其鹵原子在  $\beta$ -位者，如



催淚刺激性較其  $\alpha$ -位異構物 (Isomeren) 為強。



於芳香族中，鹵原子在側鏈 (Seitenkette) 上者，具有催淚刺激性；若鹵原子代替苯核之氫，則無任何毒作用。例如溴甲基苯 (Benzylbromid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$ )，為一強有力之催淚刺激劑，而溴甲苯 (Bromtoluol,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{Br}$ ) 毫無毒害性能。

芳香族之鹵化物具有是項不同之生理效應，似與鹵原子活動性 (Beweglichkeit) 之大小，頗有關係。蓋吾人素知，側鏈之鹵原子，易於分離，而在苯核中者，極為穩定故也。

**硫原子之影響** 由詳細檢查各種硫化合物之結果，察知此種化合物中，硫原子本身，即足以引起相當之毒害。惟其毒害之程度與種類，則因硫之原子價及相與結合之原子團而改變。硫化物之毒性最烈者，為  $\text{R}_2\text{S}$  (二價硫)，其次為  $\text{R}_2\text{SO}$  (四價硫)，又其次為  $\text{R}_2\text{SO}_2$  (六價硫)。故知硫之原子價加大，則其生成物之毒害性，逐漸減小。但若硫之原子價已達飽和，而同時引入醇根 (alkoholische Radikale)，則

其毒性，更行增強，如硫酸二甲酯(Dimethylsulfat)即為其例。

此種化合物中，硫原子確有特殊之作用，而尤以化合物之分子中，同時有硫及鹵原子存在時，更能引起出乎意外之毒性。如芥氣，溴芥氣(Dibromdiäthylsulfid)，與氯化三氯甲硫(Perchlormethylmercaptan,  $\text{CCl}_3\text{SCl}$ )等是也。

在一分子中，引入第二個硫原子，其對於毒害性能上有何影響，尚不明瞭。

**砷原子之影響** 砷原子對於毒害性能之增進，較硫原子為尤甚。依常例言，含三價砷之化合物，其生理作用較含五價砷者為強。

用作軍用毒劑之砷化合物，其分子中除含砷外，常含有機根，及鹵原子，或氰基及硫氰基( $-\text{SCN}$ )等。由與砷結合之有機根之類別與數目，可得種種毒害作用之化合物。茲將足資注意之點，列述如下：

(甲)含乙基(Äthylradikalen)之化合物較含甲基(Methylradikalen)者，毒性為強，例如乙胂之氧化物與氯化物(Äthylarsinoxyd, -chlorid)等，均較甲胂之相當化合物為更毒。

(乙)含一苯基(Phenylradikal)之化合物，其傷害性較含二苯基者為弱，如二氯化苯胂之刺激性，較氯化二苯胂為弱。

(丙)若苯基以高級同系基代替之，則其生成物之傷害性銳減，如氯化雙甲苯胂(Ditolylarsinchlorid)之刺激性，遠遜於氯化二苯胂。

有機砷化物之分子中，有鹵原子存在時，常使該物具有刺激性能，及窒息作用。在此類鹵衍生物中，含氯原子者，其刺激性能較含溴或含碘者為強，如氯化二苯胂之刺激性能，較碘化二苯胂強約數倍。

此類有機砷化物之分子中，若有氰基或硫氰基存在，則其刺激性

能更形增大，如氰化二苯肼之刺激性能，較氰化二苯肼為大。

**硝基之影響** 物質之分子中，若加入硝基 ( $-\text{NO}_2$ ) 則發生毒害之性能，其強弱當依硝基與氧(O)或碳(C)相連而定。亦有謂須視該團是否為硝酸酯類 ( $-\text{NO}_3$ ) 或為硝基衍生物而定者。有機硝酸酯類，現尚無用作軍用毒劑者，而硝基衍生物，則早用作劇烈之軍用毒劑矣。例如脂肪族中之氯化苦 ( $\text{CCl}_3\text{NO}_2$ )，溴化苦 ( $\text{CBr}_3\text{NO}_2$ ) 等皆是。

硝基與苯核結合者，則其毒害性增加，而以對於眼之作用為尤甚。如鄰-硝基·氯甲基苯或相當之溴甲基·苯 (Orthonitrobenzylchlorid, -bromid)。其催淚性均較氯甲基·苯或溴甲基·苯為強。

據 Nekrassow [ Khimiya Otravljajusctseikh Vesetscestv, S. 42, Leningrad, (1929) ] 之研究，謂硝基之加入於芳香族化合物之分子中，亦能引起糜爛與發炮之性能。

在同一化合物中，硝基之數量加多，亦能增強該物對於眼之刺激作用。例如二硝基四氯乙烷 (Tetrachlordinitroäthan) 之催淚性能，八倍於硝基三氯甲烷 (即氯化苦)。

**氰基之影響** 氰基有二種不同之構造式，一為正氰基 (Nitril,  $-\text{C}\equiv\text{N}$ )，一為異氰基 (Isonitril,  $-\text{N}=\text{C}$ )。在化合物中，若氰基之構造為異氰基式，則其傷害性能，遠勝於相當之正氰基衍生物。此種生理作用上之不同，或即由於異氰基衍生物，具有較優之分裂成氫氰酸 ( $\text{HCN}$ ) 之趨勢所致。是項分裂之本能，實為含有異氰基化合物之特性。

同一化合物中，引入第二個氰基時，每使固有之毒害性能低減；若有氰基及其他原子，如鹵素同時存在時，其毒害性亦減小，惟催淚作



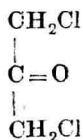
用，則大為增加。例如溴化氰(Bromcyan)及碘化氰(Jodecyan)之毒害性，均遠遜於氫氰酸，而對於眼之刺激頗強。此項規則，亦能適用於芳香族之衍生物，如氰溴甲基苯(Brombenzylcyanid)與氰氯甲基苯(Chlorbenzylcyanid)等。

據其他種種研究之結果，察知物質之毒害性能，除分子中某種原子或原子團之關係外，對於整個分子之構造，亦有相當之關係，其最為重要者，約有二端：

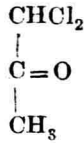
- (甲)不飽烴鏈(ungesättigte Kohlenwasserstoffkette)之存在，及  
(乙)分子之對稱(symmetrische)構造。

**不飽烴鏈之影響** Loew (1893年)氏曾謂化合物之分子中，含有不飽之烴鏈，可使生理作用增強。在軍用毒劑中，亦有此例。如丙烯醛(Acrolein,  $H_2C=CH-CHO$ )具劇烈之刺激性，而丙醛(Propionaldehyd,  $H_3C-CH_2-CHO$ )則為完全無毒之物質。他如含有乙烯基(Vinylgruppe)之化合物亦然，如二氯化氯乙烯砷(Chlorvinylarsindichlorid, 即路易氏氣)與氯化二氯乙烯砷(Dichlorvinylarsinchlorid)等皆是。

**分子對稱之影響** 物質分子中有生理效應之原子或原子團在空間之位置，對於毒害性之大小關係甚著。對稱化合物之毒害性每較不對稱者為強。例如對稱二氯丙酮(Chloracetone)

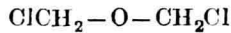


具有強烈之刺激性能，而不對稱者

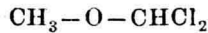


則否。

在鹵甲醚 (Halogenmethyläther) 同系之化合物中, 亦有是項現象。如在對稱二氯二甲醚 (Dichlordimethyläther)



中之氯原子, 所引起之催淚刺激性較不對稱者



為烈。

今之學者, 因欲綜述對軍用毒劑之化學構造與毒害性之關係, 乃有數種普遍之學說應運而生。此數種學說中, 採用最多者, 則為 Meyer 氏 [ J. Meyer: Der Gaskampf u. die chemische Kampfstoffe, S. 90, (1926) ] 之學說及基本毒團與輔助毒團 (Toxophoren und Auxotoxen) 論是也。

**Meyer 氏之學說** 根據該氏之學說, 凡軍用毒劑之生理作用, 必由於某一定原子或原子團之存在而起。且此種原子或原子團, 又有易於發生反應, 及與他種物質結合之傾向。

此種原子或原子團, 因具有化學活性, 故與人體之機能 (Organismus) 相結合, 而引起特殊之變化。

如光氣, 氯化氰及路易氏氣中之氯, 溴丙酸乙酯 (Bromessigsäureäthylester), 溴化氰等之溴, 即為此種特殊之原子。蓋因此項鹵原子, 與其分子之他部份連結甚鬆, 而易與水及其他物質發生作用。氧

原子與含氯之醛及醚中之氯相隔甚近者，亦有強烈之化學變化，如氯甲酸之二氯甲酯及三氯甲酯（即雙光氣）等中之氧原子皆是。他如磷硝基·氯甲基苯與磷硝基·溴甲基苯之硝基團，含鹵酮（Halogenketone）之羰基團（CO-gruppe），及氟溴甲基苯、氯化二苯肼之氟基團等，均有易起化學變化之性能。故吾人須知此種原子團與水及其他化合物易起作用，即為引起相當毒害性之主因。

細檢多種軍用毒劑之化學構造，察知此種易起化學變化之原子或原子團之存在，為構成毒害之主因亦非一定之常例。如氯化苦對於化學變化之抵抗頗強，而其毒害性則極大。

此種情形，Meyer 氏乃假定傷害作用，或由於整個分子附着於人體上有關生命之部份而生。

**基本毒團與輔助毒團論** Ehrlich [Dtsch. Med. Wochenschr. S. 1052 (1898)] 始創此說以論物質之毒性。近由 Nekrassow [Khimija Otravljajusetssekl. Vesetssestv S. 30 Leningrad (1929)] 應用於軍用毒劑上。彼謂此種物質之生理作用，由於某種原子或原子團之存在而起，其說與 Witt 氏之有機物染色性之解釋相彷彿。

Witt 氏色素論，可簡述如下：染料之色素，由於某種一定之原子團所造成，此種原子團，名之曰發色團（Chromophor），如偶氮基（ $-N=N-$ ），硝基（ $-NO_2$ ）羰基（ $=C=O$ ）等皆是。凡物質有此種原子團存在者，必顯現任何顏色。但若以此物染色，即謂將其色素移染於動物性或植物性之纖維質上，則不能單恃基本色素之存在。故須另有其他特殊之原子團相輔而後可，此種特殊之原子團，名之曰助色團（Auxochrom）。藉此助色團，染料始能與纖維質結合，氨基

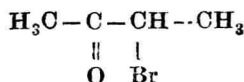
( $-\text{NH}_2$ ), 羥基( $-\text{OH}$ )等, 均爲主要之助色團。

依 Nekrassow 之意見, 謂軍用毒劑與染料實有相似之構造。設吾人細檢各種毒劑之化學成分, 則察知俱各含有某一特殊之原子團。此種原子團, 具有潛伏勢力, 而使該物成爲毒劑, 其效用與 Witt 氏之發色團相同, 故以基本毒團名之。如羰基, 二價硫( $\text{S}<$ ), 雙價鍵( $>\text{C}=\text{C}<$ ), 硝基( $-\text{N}\begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{smallmatrix}$ ), 異氰基( $-\text{N}=\text{C}$ ), 三價砷( $-\text{As}<$ )等皆是。

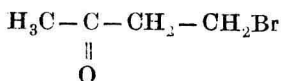
除此之外, 尚須同時含有他種原子團, 以引起基本毒團之特殊性能, 此即謂將基本毒團之潛勢力, 使之活躍。是種原子團, 名曰輔助毒團。如鹵原子, 氧原子, 及氨基, 苯甲基( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$ ), 苯基( $\text{C}_6\text{H}_5-$ ), 甲基( $\text{CH}_3-$ ), 乙基( $\text{C}_2\text{H}_5-$ )等皆是。

然略有不同者, 即染料之助色團可使發色團之染色本性, 活躍顯示, 而輔助毒團之加於物質分子中, 常使發生另一種傷害之性能。例如以鹵原子代入氫氰酸中後, 所得之生成物, 毒害性較小, 此即減少基本毒團氰基之毒性, 而發生催淚刺激之性能。

此外軍用毒劑之輔助毒團與助色團相似, 因其在物質分子中位置之不同, 則顯示之性能亦各異。故含鹵原子之甲基或乙基之性能, 須視該鹵原子在側鏈上之末端或中間而定。凡鹵原子與側鏈之尾相距較遠者, 則其對於催淚性能之影響較小。故  $\alpha$ -溴丁酮( $\alpha$ -Bromäthylmethylketon)



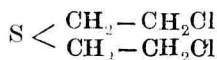
之催淚刺激性較  $\beta$ -式異構物



爲弱，又如 $\alpha\alpha'$ -二氯二乙硫( $\alpha\alpha'$ -Dichlordiäthylsulfid)



幾全無毒害性，而 $\beta\beta'$ -式之異構物(即芥氣)，



其毒害頗著。

以此論解釋各種軍用毒劑之毒性，事實上，不能盡如 Witt 氏色素論之美善，且往往有事實與理論相差甚遠者。蓋輔助色團可使發色團之染色本能變爲活躍，而有使纖維質着色之可能。至於輔助毒團，欲使其開發基本毒團之毒性，殊非可操左券之事。且吾人僅視分子之化學構造，非特此種輔助毒團之存在，可引起或正或負之發毒反應，甚至可使毒性全失者。例如醇根(Alkoholradikalen)，與硫族原子(Schwefelgruppe)等之加入，可使有毒者變爲無毒。

在染料中，分子愈複雜，非特不減染料之色澤，且可使之鮮豔而速顯。在軍用毒劑中則不然，基本毒團與輔助毒團之數量加多，並不常使刺激之性能增強。

例如芥氣分子中，增加氯原子之數量使成四氯或六氯衍生物，則其生成物之毒性，遠不及芥氣。

由此以觀，此論與上述 Meyer 氏之學說，雖可作數種有趣之解釋，但仍不足以概括一切軍用毒劑之性質也。

關於此項問題之研究，缺陷尙多，故目前各家之學說，僅示現代研

究之動向，藉求他日得以解決之耳。

欲達到有普遍性而正確之規則，以闡述化學構造與刺激性或毒害性關係之目的，則尚待繼續之研究。惟關於此種問題之探求，實可深切明瞭毒物之本性，同時對於戰用新毒劑之發現，尤有莫大之助焉。

### 第三章 軍用毒劑之分類

欲將軍用毒劑分成各別之數類，實非易事。蓋研究者各因興趣之不同，與觀點之互異，對於各種毒劑之相似性質與不相似性質之判別，不能一致。試觀目下通行之種種分類方法，其癥結所在，不言可知。

本書擬不詳述種種習用之分類，惟對於以化學性能為根據之分類，則特別注重而詳為討論之。

I. 物理性之分類 (Physikalische Einteilung) 研究軍用毒劑之物理性分類者頗多，有以物質之分子集合狀態 (Aggregatzustand)，為分類之標準，亦有以物質之沸點為依據者。

現在最通行之分類法，則以物質在室內溫度之分子集合狀態為準則，因將軍用毒劑分為下列諸類：

- (1) 氣體軍用毒劑——氯，光氣等，
- (2) 液體軍用毒劑——溴，氯化苦，芥氣等，
- (3) 固體軍用毒劑——氯化二苯肅，氰化二苯肅，苯氯乙酮等。

此種分類，最為普通。惟在一類中之各種軍用毒劑，僅取其性質之一項相同，而不顧其餘主要之性質，似屬非是。且此種方法，對於溫度大有關係。即一年中寒往暑來，溫度之變遷，已可使同一毒劑，列入二類。如芥氣之由液體變為固體，光氣之由氣體變為液體，即其例

也。

II. 戰術上之分類 (Taktische Einteilung) 此項分類，則以毒劑在戰術上之應用為標準。通常分為二類：

(1) 揮發性毒劑——凡毒劑能迅速擴散于空中，而易於消失者，均屬之。如氯，光氣，氫氰酸等是。

(2) 黏着性毒劑——揮發甚緩之液體或固體，及黏着於地面較久，而保持其毒害作用之毒劑，均屬此類，如芥氣，氯溴甲基苯等是。

此種分類，亦乏顯明之界限，故多種毒劑實難定其屬於何類。因之亦有主張另立第三類，以包括毒劑性質介乎二者之間者，而名之曰半黏着性毒劑 (halbzesshafter Kampfstoff)。

另一戰術上之分類，為德國於大戰時所用，而可於毒氣戰中普遍應用者，即將軍用毒劑分為下列四類：

(1) 綠十字毒劑 (Grünkreuzkampfstoffe) 包括汽壓甚大，對於呼吸器官有高強毒性之毒劑均屬之，如光氣，雙光氣，氯化苦等。

(2) 黃十字毒劑 (Gelbkreuzkampfstoffe) 汽壓低小，而毒性甚大，並有糜爛作用者，均屬之。如芥氣，路易氏氣等。

(3) 藍十字毒劑 (Blaukreuzkampfstoffe) 揮發性甚小，刺激性頗強之固體毒劑，均屬之。如氰化二苯肼，氯化二苯肼等。

(4) 白十字毒劑 (Weisskreuzkampfstoffe) 凡具強烈催淚刺激性之毒劑，均屬之。如溴丙酮，苯氯乙酮等。

III. 生理性之分類 (Biologische Einteilung) 依照各種毒劑對於人類及動物機能上之生理反應，為分類之主旨。現在德英美諸國，



均有是項分類之方法，惟以下述者，最爲普遍。

(1) **窒息性毒劑**(Erstickende Kampfstoffe) 包括對於呼吸器官有特殊作用之毒劑，如氯，光氣，氯化苦等。

(2) **糜爛性毒劑**(Ätzende Kampfstoffe) 包括對於皮膚起泡腫而糜爛之毒劑，如芥氣，路易氏氣等。

(3) **刺激性毒劑**(Reizstoffe) 包括催淚性(t änenreiz)毒劑，如氯溴甲基苯，溴甲基苯等；與噴嚏性(Hustenreiz)毒劑，如氯化二苯肼等。

(4) **中毒性毒劑**(Giftige Kampfstoffe, 定名頗不確切) 對於人類健康上能立致傷害之毒劑，均屬之。如氫氰酸等。

此項分類，流行最廣，惟其意義甚不清晰。蓋毒劑之生理作用，頗爲複雜，而以與濃度之關係尤爲顯著。故依此分類，往往有某類中之毒劑，因濃度之增高，其生理作用竟與他類相似。

現今研究之傾向，多偏重於以生理反應爲立場，而劃定軍用毒劑之分類。其主要之點，則以各毒劑對於人體所起作用之過程爲準則(Flury-Zernik, Die schädlichen Gase, Berlin, (1931))。然因多種毒劑其生理作用之過程，尙未明瞭，故須待研究之工作殊多。

IV. **化學性之分類**(Chemische Einteilung) 以毒劑構造上所含某分子團(Molekülgruppe)，爲分類之標準者，至今試用者尙鮮。然以此種特殊之化學構造爲準則，如分子中原子或原子團之類別與數量，則軍用毒劑準確完美之分類，必有完成之一日也。

首創化學分類法者，爲1918年之Tschugajew〔Khimiceski Osnovi gas i protivogas diela(1918)〕，及1924年之Zitovic〔Khimiceskaja

Promiscelnost 11, 295, (1924)], 惟亦僅具粗旨, 未有顯著之特點可言。嗣後 Jankowsky 與 Engel 重訂化學之分類, 茲特述之如下。

(甲) Jankowsky 之分類 1925 年, Jankowsky [Voina i Technica, nn. 220—221, 23 (1925)] 參照當時流行之化學構造與傷害作用關係之學說, 並根據第二章所述之基本毒團與輔助毒團論, 倡議一全新之分類法。此項分類即依毒劑分子中有關之基本毒團, 分為下列六類:

第一類:

基本毒團——氯, 溴, 碘等;

輔助毒團——苯基, 苯甲等。

包括: 鹵素 氯 ( $\text{Cl}_2$ ), 溴 ( $\text{Br}_2$ ),

氯甲基苯 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ ),

溴甲基苯 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$ ),

碘甲基苯 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{I}$ ),

磷硝基·氯甲基苯 ( $\text{C}_6\text{H}_4\langle\text{CH}_2\text{Cl}\rangle\text{NO}_2$ ),

二氯二甲醚 ( $\text{ClCH}_2\text{-O-CH}_2\text{Cl}$ ),

二溴二甲醚 ( $\text{BrCH}_2\text{-O-CH}_2\text{Br}$ )。

第二類:

原子團——不飽和之氧化物。

包括: 一氧化碳 ( $\text{CO}$ )

二氧化硫 ( $\text{SO}_2$ )

氧化氮 ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$  等)

## 第三類:

基本毒團—— 碳醯基(=CO),

輔助毒團—— 鹵素, 或雙價鍵(Doppelbindung)。

包括: 氯丙酮( $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl}$ )

溴丙酮( $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Br}$ )

1-溴丁酮〔2〕( $\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}_2\text{Br}$ )

苯氯乙酮( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{Cl}$ )

氯乙酸乙酯( $\text{ClCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ )

光氣( $\text{COCl}_2$ )

丙烯醛( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ )

## 第四類:

基本毒團—— 硫, 亞硫醯基(=S=O), 硫醯基(=S $\leq$ O),

輔助毒團—— 鹵素, 甲基等。

包括: 氯化三氯甲硫( $\text{CCl}_3-\text{S}-\text{Cl}$ )

芥氣( $\text{ClCH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$ )

溴芥氣( $\text{BrCH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$ )

亞礬類(Sulfoxyde,  $\text{O}=\text{S} < \begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{R}' \end{smallmatrix}$ )

礬類(Sulfone,  $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{S} < \begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{R}' \end{smallmatrix}$ )

硫酸酯類(Schwefelsäureester,  $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{smallmatrix} \text{S} < \begin{smallmatrix} \text{OR} \\ \text{OR}' \end{smallmatrix}$ )

## 第五類:

基本毒團—— 氰基, 異氰基, 硝基,

輔助毒團——鹵素, 苯甲基等。

包括: 氫氰酸( $\text{HC}\equiv\text{N}$ )

氯化氰( $\text{CNCl}$ )

氰溴甲基苯 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}\begin{matrix} \text{CN} \\ \text{Br} \end{matrix}$ )

氯化苦( $\text{CCl}_3\text{NO}_2$ ), 即硝基三氯甲烷

二硝基四氯乙烷 ( $\begin{matrix} \text{C Cl}_2\text{-NO}_2 \\ | \\ \text{C Cl}_2\text{-NO}_2 \end{matrix}$ )

第六類:

基本毒團——亞砷 ( $-\text{As}<$ ),

輔助毒團——烷基或苯基等。

包括: 二氯化甲胂 ( $\text{CH}_3\text{As Cl}_2$ )

二氯化乙胂 ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{As Cl}$ )

氯化二苯胂 ( $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCl}$ )

氰化二苯胂 ( $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As CN}$ )

路易氏氣 ( $\text{ClCH}=\text{CHAsCl}_2$ )

亞當氏氣 ( $\text{HN}\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ < \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ > \end{matrix}\text{As Cl}$ )

(乙) Engel 之分類 另一化學之分類, 則為 Engel 氏 [Z. f. d. ges. Sch. u. Sprengst. 23, 321 (1928)] 所建議者。沿用有機化學中所習用之分類方法, 而於各毒劑之化學成分, 特加注重, 其所分之各類如下:

第一類: 含鹵酯 (Halogenierte Ester)

光氣 ( $\text{Cl}\cdot\text{CO}\cdot\text{Cl}$ )

氯甲酸一氯甲酯( $\text{ClCOOCH}_2\text{Cl}$ )

氯甲酸三氯甲酯, 即雙光氣( $\text{ClCOOCCl}_3$ )

溴乙酸乙酯( $\text{CH}_2\text{BrCOOC}_2\text{H}_5$ )

碘乙酸乙酯( $\text{CH}_2\text{ICOOC}_2\text{H}_5$ )

第二類: 含鹵醚 (Halogenierte Äther)

二氯二甲醚( $\text{ClCH}_2\text{-O-CH}_2\text{Cl}$ )

二溴二甲醚( $\text{BrCH}_2\text{-O-CH}_2\text{Br}$ )

二氯二乙硫, 即芥氣( $\text{ClCH}_2\text{-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$ )

第三類: 含鹵酮 (Halogenierte Ketone)

氯丙酮( $\text{ClCH}_2\text{-CO-CH}_3$ )

溴丙酮( $\text{BrCH}_2\text{-CO-C}_2\text{H}_5$ )

1-溴丁酮[2] ( $\text{BrCH}_2\text{-CO-C}_2\text{H}_5$ )

苯氯乙酮( $\text{ClCH}_2\text{-CO-C}_6\text{H}_5$ )

第四類: 芳香族之鹵化合物 (Aromatische Halogenverbindungen)

氯甲基苯( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ )

溴甲基苯( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$ )

氰溴甲基苯 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{Br} \end{smallmatrix}$ )

溴甲基·甲苯 ( $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{Br} \end{smallmatrix}$ )

第五類: 含鹵及硝基之化合物 (Halogen-Nitroverbindungen)

氯化苦( $\text{CCl}_3\text{NO}_2$ )

第六類: 氰化合物 (Cyanverbindungen)

氫氰酸(HCN)

氯化氰(CNCl)

溴化氰(CNBr)

第七類：砷化合物(Arsenverbindungen)

二氯化甲胂( $\text{CH}_3\text{AsCl}_2$ )

二氯化乙胂( $\text{C}_2\text{H}_5\text{AsCl}_2$ )

氯化二苯胂( $\text{C}_6\text{H}_5$  $\left\langle \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right\rangle \text{AsCl}$ )

氰化二苯胂( $\text{C}_6\text{H}_5$  $\left\langle \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right\rangle \text{AsCN}$ )

二氯化苯胂( $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsCl}_2$ )

亞當氏氣( $\text{HN} \left\langle \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \right\rangle \text{AsCl}$ )

路易氏氣( $\text{ClCH}=\text{CHAsCl}_2$ )

各種分類，略如上述，似無須再行申敘他種分類之方法。本書卷末，附有表格，將1914—1918年歐戰時所用之各種毒劑，及其物理、化學、與生理性質，悉行彙載，以明梗概。本書第二編中所述各種軍用毒劑，為方便計，將依其化學構造及製造手續而列論之。



# 各 論

## 第一章 鹵 素 (Halogene)

### I. 氯 (Chlor, Cl<sub>2</sub>, 分子量 = 70.9)

各種軍用毒劑中，以元素簡單之本身應用者，僅氯而已。氯之發現者 Karl Wilhelm Scheele 于 1774 年終，已察知其有窒息之性能。

化學戰爭開始時，曾以大量之氯作為毒氣攻擊之用。其所以致此之由，即因其製造簡易，價值低廉，而最重要者，則以其比重大。蓋如此，可藉風力輸送，以達攻擊之地點，此乃軍用毒劑必要之性能。故氯特宜於吹放攻擊 (Blasangriffe)，而較他種毒劑為佳。俟後以氯之防禦方法，頗為簡易，而戰術上已由吹放法進為砲射法，故氯之效用遂失。但氯為製造多種軍用毒劑之主要原料，是仍不容忽視者也。

氯之製備方法，任何無機化學教科書中均已載述，故不贅敘。茲僅將其物理性質與化學性質申述之。

**物理性質及化學性質** 氯為黃綠色之氣體，有刺激之特臭。在標準狀況下 (0°C. 與 760 mm.)，一升之氯重 3.22 g.<sup>1)</sup> 其比重為 2.49 (空

1) 在其他狀況時，一升氯之重量，依 Boyle 與 Gay-Lussac 定律而改變。準此，任何氣體之重量，均可按照下列公式計算之。

$$g = g_0 \frac{h \cdot 273}{760(273 + t)}$$

$g_0$  為 0°C. 及 760 mm. 水銀柱時，一升氣體之重量，

$g$  為溫度  $t$ °C 及壓力  $h$ mm 水銀柱時，一升氣體之重量。



氣 =  $1, 2.49 = \frac{3.22}{1.293}$  ) 因其比重甚大, 氯之毒障, 不易上升, 而沉滯於地面。惟以流動空氣之吹送與混和, 則使氯之濃度, 漸形稀淡耳。

在尋常溫度時, 壓力加至 6—8 氣壓, 可使氯凝為液體, 或尋常氣壓下, 冷卻至  $-40^{\circ}\text{C}$ ., 亦可得液態之氯。

氯之臨界溫度為  $146^{\circ}\text{C}$ ., 在此溫度以上, 無論壓力如何加大, 亦不能使其變為液體。氯之臨界壓力為 93.5 氣壓, 此即於臨界溫度時, 使氯液化所必需之壓力。

液態之氯為綠色或略帶微黃, 易於流動之液體。在尋常壓力下, 沸於  $-33.6^{\circ}\text{C}$ .; 在各種溫度時氯之汽壓如下表:

溫度 $^{\circ}\text{C}$ .	汽壓 Atm.
-20	1.8
-10	2.63
0	3.66
10	4.95
20	6.62
30	8.75
40	11.5
100	41.7

由上表可知, 在室內溫度  $20^{\circ}\text{C}$ . 時, 盛貯氯液之鋼匣中, 約具壓力 6.62 氣壓。

氯液之膨脹係數(Ausdehnungskoeffizienten)甚大: 在  $0^{\circ}\text{C}$ . 時為 0.00187,  $20^{\circ}\text{C}$ . 時為 0.00212,  $50^{\circ}\text{C}$ . 時為 0.00259。故知一仟克之氯液在  $-35^{\circ}\text{C}$ . 時佔有 641.5 ccm. 之體積, 在  $60^{\circ}\text{C}$ . 為 782 ccm., 其體積之增加, 約為 21.9%。

在各種溫度時氯液之比重如下表：

溫度 °C.	比重
-35	1.5589
0	1.4685
20	1.4108
30	1.3799
60	1.2789

一升氯液在標準狀況下，可變為 463.8 升之氣體。其汽化熱 (Verdampfungswärme) 在 0°C. 時為 62.7 卡。

氯於 -102°C. 時結成固體，為黃色之結晶。

氯可溶於水，10°C. 時一體積之水中，溶氯約 2.7 體積 (一升水中含氯 8.18 g.) 呈黃綠色之溶液，名曰氯水 (Chlorwasser)。若將其溫度降低，至 -8°C. 則成含水之氯結晶，其成分為  $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ，遇熱即行分解。

氯易溶於四氯化碳 (13°C. 時以重量計為 10%)，在二氯化硫醯 (Sulfurylchlorid)，四氯乙烷及五氯乙烷中亦易溶解。

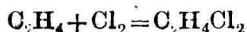
氯為化學反應極強之元素，幾與所有之簡單物質均能化合。在光與熱之下，亦能與氫化合。與多似金屬 (Metalloide) 元素之化合力亦強，生成相當之氯化物，如與軍用毒劑有密切關係之三氯化砷。此乃 Perkin 法製造路易氏氣，與 Michaelis 法製造氯化二苯肼之主要原料。他如 Guthrie 法製造芥氣所用之二氯化二硫 (Schwefelchlorür,  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ )，亦由氯與硫直接化合而成。

氯幾與諸金屬均能化合。如鉀可於低溫度時在氯中燃燒。水銀與氯於尋常溫度時，亦能化合。對於其他金屬，則絕對乾燥之氯，不起

作用。惟有水分存在時，其反應甚強。若加熱，則與鈉、鈣、鎂、鋁、錫等起強烈之作用，而以此項金屬成細粉時為尤甚。與銀、金、鉑之類，則作用較緩。此種金屬之氯化物中，在軍用化學上，以三氯化鋁為最重要，因不論工業上或實驗室中製造苯氯乙酮，路易氏氣等時，多利用之。

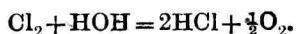
氯與數種化合物，亦能直接發生作用，如與二氧化硫化合而成二氯化硫醯( $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ )，與一氧化碳作用則生光氣。光氣乃應用最廣之主要毒氣，固不待言。

此項加成反應 (Additionsreaktion)，尤於不飽烴類中常見之，例如乙烯加氯而成二氯乙烷。



所須注意者，此種直接之加成作用，實不多觀；故在一般情況下，大都俱係另起其他反應。如與含氫之二元化合物作用時，氯則與氫結合，而析出他種游離之元素。氯與溴化氫作用析出游離之溴，與碘化氫析出碘，即為其例。

氯亦能使水分解而生氧，



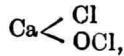
此種作用為一可逆反應，至達平衡狀態為止。在日光下於常溫度即可達到平衡，因此分解甚緩。惟若與易於氧化之物質相接觸，則分解頗速。

氯與大多數氧化鏷，均有相同之反應，而生成氯化鏷及氧。若氧化鏷溶解於水中者，則不能發生氧，故與氯化合，而生成次氯酸鹽 (Hypochloride,  $\text{MClO}$ )，及氯酸鹽 (Chlorate,  $\text{MClO}_3$ )。

若通氯至稀冷之鹼溶液(Alkalilauge)中,則所得之產物爲氯化鈉及次氯酸鹽。例如與氫氧化鈉之作用爲:



此項生成之混合劑,名曰拉巴拉克水(Eau de Labarraque);與此相似,而由氫氧化鉀製得者,名曰哲未勒水(Eau de Javelle)。與氫氧化鈣作用,則成一化合物,其化學式爲



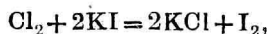
此即常用之漂白粉,頗不穩固,具有氧化與氯化之能力。因之戰時用作殺菌及消除芥氣毒害之藥劑。

於一百萬分空氣中,含有 15.1 分之氯,即可使人咳噎。其不可耐界爲 100 mg/m<sup>3</sup>[Müller, Die chemische Waff, S. 57 Berlin(1932)],哈柏氏(Haber)之致死積爲 7500。不可耐界者,即謂尋常健康之人,最多能忍受一分鐘之最低毒氣濃度是也。致死積則爲毒氣之濃度(mg/m<sup>3</sup>),與至少停留時間(分鐘)之相乘積,若過此時間,仍停留而繼續呼吸,則有生命之危險。

**試探法** 氯有特具之刺激臭味(stechenden Geruch),故可以嗅覺作最簡單之試探。依 Smolczyk[Die Gasmasken, S. 27 (1930)]之研究,謂氯在空氣中之濃度,爲百萬份之五時,其臭仍著。應用化學方法以試之者,則有下列諸法。

**靛藍液之褪色** 將含氯之混合氣,通於靛藍液中,則靛藍因被氧化成吡啶醌( $\alpha, \beta$ )(Isatin),而藍色變爲無色。此項反應,如有水分或硫酸同時存在,更爲敏感。

**碘化鉀法** 因碘化鉀與氯之反應，有碘質析出，



故可用以試探氯之存在與否。其生成之碘質，則吸入三氯甲烷或二硫化碳中，而現玫瑰紫色。或用澱粉，而使呈藍色。為使用方便計，多製成碘化鉀澱粉試紙。（此項試紙之製備法如下：於一百分水中，加澱粉一分，煮沸過濾後，於濾液中加碘化鉀五分。然後將濾紙片浸於該液中，移時，取出陰乾，貯於密閉瓶內，以資應用。此種試紙之有效時間與性能，全視配製及保存二項而定。如依 Storm [ J. Ind. Eng. Chem. 1, 802(1909); 或 Ch. Zent. 1 1806(1910) ] 之方法配製，而藏於褐色密閉之玻璃瓶中，則其有效時間為八年）。

此項試紙曝露於含氯空氣中，可於短時間內，顯現藍色。其深淡則依氯之濃度而異。據 Smolczyk [ Die Gasmasken S. 29. (1930) ] 之研究，每升空氣中含氯 0.014 mg. 者，亦可於 3—5 秒鐘內使試紙變色。

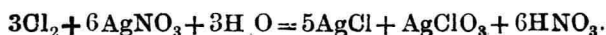
**苯胺法 (Anilinmethode)** 將含氯之空氣，通至氫氯化苯胺 (Anilinchlorhydrat,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ ) 溶液中，則立現紅酒色，而後變成藍色 [ Ganassini, Boll. Chim. Farm. 43, 153 ]。此項氫氯化苯胺液之製備，即取苯胺 2 cc., 溶於 8 cc. 之鹽酸中，再以 40 cc. 之水稀釋之。

**火焰法 (Flammenmethode)** 根據 Beilstein [ Ber. 5, 620 (1872) ] 所示，在酒精燈火焰上燒灼之銅絲，遇氯即變為揮發之氯化銅，而使火焰呈綠色。

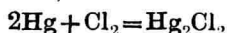
用此法試探時，所需之儀器，僅一酒精燈或煤氣燈，及在火焰中聯結之螺形銅絲圈。將欲試之含氯混合氣，由銅絲圈下引入火焰內部，

如現藍紫或黃綠色，即斷知有氯存在。其敏感度為 1:20000 [Lamb, J. Am. Ch. Soc. 42, 78, (1920)]。溴與碘亦能發生此種現象，惟含有鹵原子之分子，則並不如此，故試探之敏感度，僅視該物所含之鹵素而定。

**氯水之作用** 試驗氣體是否含氯時，亦可將該項混合氣通入水中，使成氯水。然後檢定水中之含氯量，即知該氣中有無氯之存在。常用硝酸銀溶液，使成白色氯化銀之沉澱。



或用水銀，則得灰色氯化亞汞之沉澱。



以汞試探之法，可應用於同時含有光氣或氯化氫之含氯空氣，蓋此二者，不能與汞相作用故也。

**定量分析** 氯之定量分析，可用容積法或重量法。

**容積分析法** (Massanalytische Methode) 大化學家 Bunsen 氏首創此法，即藉氯與碘化鉀之作用，而滴定其析離之碘質。

碘化鉀水溶液之配製，即以碘化鉀一分，溶於十分水中。此液須澄清無色，若滴入數滴之稀硫酸或稀鹽酸，亦須不致發生棕色。

於測定試樣中含氯之數量時，如氯之濃度不甚高，則用抽氣筒將該氣送入盛碘化鉀液之燒瓶中。此瓶之容積，務須有相當之大，因使氯與碘化鉀之作用，得以完全故也。如試樣中含氯過多，則先將有玻璃活塞並已知其容積之玻璃瓶，抽至真空，然後使其吸入含氯氣體，滴入碘化鉀液，置相當時間後，再行分析。是項試驗，一當量之氯適得一當量之碘，而溶於過剩之碘化鉀中，乃用  $\frac{N}{10}$  硫代硫酸鈉 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )

之溶液滴定其碘質。

$$1 \text{ ccm. } \frac{N}{10} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ 溶液} = 0.00354 \text{ g. 氯}$$

$$= 1.1128 \text{ ccm. 氯之氣體 (20°C. 及 760 mm.)}$$

重量法(Gravimetrische Methode)[Wicke, Ann. 99, 99(1856)]

此法根據氯與硫代硫酸鈉之作用，而測定其所成之硫酸。

試驗時，將含氯之空氣，通入絕無硫酸根之一定量液體中，乃加以過量之硫代硫酸鈉使之作用，密閉其貯器，略熱片刻。迨不能聞得氯之臭味，再加入稍過量之鹽酸，而熱之使沸，則多餘之硫代硫酸鈉即行分解。乃加氯化鋇溶液，而測定硫酸鋇之沉澱，一如常法。

如欲迅速測定空氣中含氯及二氧化碳之百分數，可用下法。即將 100 ccm. 之氣體量筒二個，各貯該項混合氣體。其一使氯與碘化鉀溶液作用，而以硫代硫酸鈉滴定所析出之碘質，因之算得氯之百分數。另一則以氫氧化鈉液吸收氯及二氧化碳，由其體積之減小，即得二者之總數。然後在總數內減去氯之百分數，而得二氧化碳之百分數[Offerhaus, Z. angew. Ch. 16, 1033(1903)]。其所餘之氣體即為空氣，可用尋常氣體分析法測定之。氯與光氣同時存在時之測定法，將於下章光氣中述之。

## II. 溴(Brom, Br<sub>2</sub>, 分子量 = 159.84)

在 1914—1918 年大戰期中，單獨用溴元素作戰劑者甚鮮。故與氯混用，藉以增加其黏着性及毒害性。亦有謂曾以特種匣裝填，而單獨使用之者[Chlopin, Grundlagen des Gasschutzes. Auszug aus des Z. f. d. ges. Sch. u. Sprengst., 1927 u. 1928]。

溴於 1826 年由 Balard 在鹽礦母液中發見，後於海草(Algen)灰

中提煉而成，現代德國則以 Stassfurt 之鹽礦及鹽滷製造之。

**製備** 溴元素之主要製備法可簡述如下。

實驗室中以溴化鈉 硫酸與二氧化錳，加熱而得。



普通即將市上所售之溴，重行提淨之。其法將溴以水沖洗數次〔B. Brauner, Monatsh. f. Ch. 10, 411 (1889)〕。然後溶于溴化鈣之濃溶液中使大部之水份吸去。經此處理之溴，可將氯除盡。繼以溴化鈣及氧化鈣使乾，最後用五氧化二磷，使其極為乾燥。再於二氧化碳氣中蒸餾之。

**工業製造** 近數年來，溴工業頗為進步，其主因則為德國之利用 Stassfurt 鹽礦母液，及美國之應用鹽田母液 (Salinenmutter lauge) 故也。

德國所用者，為 Pfeiffer 之製法。因鹽礦母液中，所有之溴，均為溴化物。其法將母液滴落於貯多孔石塊之高塔頂端，塔下通入氯與水蒸汽之混合氣，則可將溴驅出，而沉積於塔底。然後導至另一貯器，而以過熱蒸汽蒸餾之。由此所得之溴，尚含有雜質，如氯，碘及他物。故須再用鐵片及溴化鈉提淨而蒸餾之。

在美國則以硫酸直接處理而成。其法將鹽田母液熬濃後，傾入二氧化錳及硫酸，再行蒸餾，則得溴與水，及少量之氯化溴，同時分出。

最近美國 Dow Chemical Co. 關於溴之製造，得一專利證。其法以母液電解而得溴，在此法中，即以發生之氯，將溴驅出，並用熱空氣提取之。

**物理性質與化學性質** 溴為滯重之液體，其色暗紅，具孿鼻之特



臭，因以溴名。

沸點為  $57^{\circ}\text{C}$ ，比重為 3.18。其褐紅色之蒸汽，比重亦大，約 5.5 倍於空氣。

溴之汽壓與溫度之關係，據 Landolt 所述如下表：

溫度 $^{\circ}\text{C}$ .	汽壓 mm. Hg.
0.13	62
4.0	77.3
20.6	172
30.6	378
45.6	487
59.5	768

由表可知溴在尋常溫度時，已有高大之汽壓。

溴之冰點，為  $-7.3^{\circ}\text{C}$ ，凝成鉛黑色之結晶，有金屬閃光。於  $0^{\circ}\text{C}$  時，與水成紅色之含水結晶，其化學式為  $\text{Br}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ，加熱至  $15^{\circ}\text{C}$ ，則仍分解為溴及水。

溴略溶於水，其在各溫度之溶解度如下表 (Dancer)：

溫度 $^{\circ}\text{C}$ .	100 份水中所含溴之份數
5	3.600
10	3.327
15	3.226
20	3.208
25	3.167
30	3.126

溴之飽和水溶液，呈黃色，具尖銳之酸臭，與溴同。置於空中，則溴自行蒸發，尤於加熱時為然。此項蒸汽，並無酸性；惟於日光下，則成

## 溴化氫

溴能溶於醇，醚，三氯甲烷及二硫化碳中。其在醇及醚中之溶液，甚易分解。溴極易溶於溴化氫，溴化鉀及鹽酸之水溶液中。在鹽酸中約可溶至 13 %。

溴之汽化熱，在 58°C. 時為 45.6 卡，其化學性質與氯極相似，惟一切作用俱較弱。如溴與氫在日光下，不加熱則不起反應。

與鹼類之作用，與氯同。與第四及第五兩族之似金屬，作用甚強，可生火焰。

乾燥之溴，不易與金屬化合，即有亦極微弱；惟獨對鋁，特具劇烈之侵蝕作用。鎂對溴之抵抗力甚強。水銀與溴，能直接化合，而成不溶之溴化亞汞。如同時含有水分，則溴對於金屬之侵蝕作用增強。

商品之溴，每含雜質，如氯，碘及有機溴化物。對於動物機體之毒性甚強，能刺激眼睛。Lehman 氏曾定得其致死濃度，為每升空氣中含 3.5 mg. 之溴。

**試探法** 試探溴之存在，可用 Schiff 氏試劑浸過之試紙，遇溴即現藍紫色。此項試紙之製備，即將濾紙片浸於 0.25 % 之品紅 (Fuchsin) 水中，取出後，以二氧化硫氣使之褪色，然後陰乾之。

試探溴之蒸汽時，可使含溴之氣體，通入水中，然後依下列諸法試之。

(1) 加碘化鉀液，以澱粉液試探有無被溴驅出之碘。

(2) 加酚 (Phenol) 溶液，如有白色或微黃色之沉澱析出，即知含溴。此項沉澱乃三溴酚 (Tribromphenol)，其化學式為  $C_6H_2Br_3OH$  (熔於 93—94°C.)。如溴量過多，則所成之沉澱為溴化三溴酚

(Tribromphenolbromid), 熔於 132—134 °C. ( Kobert, compendio di tossicologica pratica, S. 146. Mailand (1915); Benedikt, Ann. 199, 127(1879))

(3)與螢光紅(Fluorecein)相接觸,則現紅色;蓋成四溴螢光紅即伊紅(Eosin)故也。

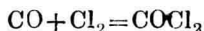
定量分析法 將含溴之空氣 15—20 ccm., 通入新配之 10% 碘化鉀溶液中, 因一當量之溴析出一當量之碘, 即依上述氯之測定法, 以硫代硫酸鈉滴定之。

$$1\text{c.c.m. Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, \frac{N}{10} = 0.00799 \text{ g. 溴.}$$

## 第二章 光 氣

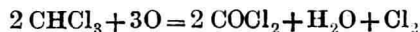
( $\text{COCl}_2$ , 分子量 = 98.9)

1812年 Davy [Phil. Trans. Roy. Soc. 102, 144(1812)]自一氧化  
碳與氯, 在日光中合成光氣(Phosgen)。



除日光外, 如有適宜之催化劑如鉑棉 (Platinschwamm), 植物炭  
及焦炭 [Paterno, Gazz. Ch. It. 8, 233(1878); 50, 30(1920)]等之  
存在, 亦可使此項作用進行。第一次以光氣作軍用毒劑, 為 1915 年  
之 12 月。嗣後以迄大戰告終, 繼續應用單獨之光氣或其與氯之混合  
物, 為拋射彈 (Gaswerfer) 之裝填料。裝填砲彈, 亦可與氯化鋇, 如四  
氯化錫, 或他種毒劑, 如氯化苦, 雙光氣, 氯化二苯肼等, 相混而用  
之。[Mameli, Chimica Tossicologica S. 527. Turin (1927)]

**實驗室製備** 在實驗室中, 光氣易自三氯甲烷以氯酸混合液處理  
而成 [Emmerling, Ber. 2, 547(1869)]。



此法製成之光氣, 含氯及三氯甲烷約 5%。

在實驗室中, 普通亦用 Erdmann [Ber. 26, 1993(1893); 此法羅馬  
尼亞 "Serviciul de oparare contra gazelor" 曾用之, 見 Antigaz 7, 9  
(1927)] 之製法, 自發烟硫酸與四氯化碳之作用而成。惟現時多用一

氧化碳與氯之合成方法，而以活性炭為催化劑。

以發煙硫酸及四氯化碳製光氣之法 儀器裝置如圖一。A 為 300 ccm. 之燒瓶，有三孔橡皮塞，其一裝滴液漏斗(Tropftrichter)B，其

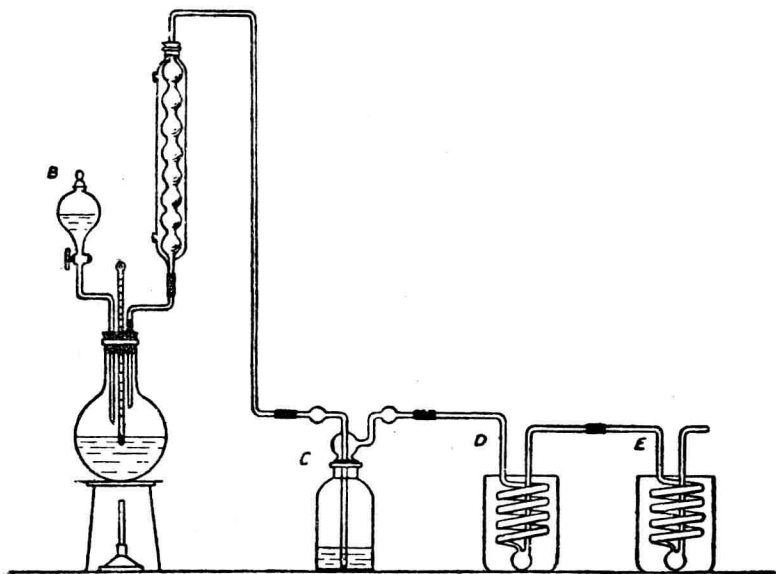


圖 一

二插一溫度計，其三接還流冷凝器。瓶中先置 100 ccm. 四氯化碳，滴液漏斗中盛 120 ccm. 含 80% 硫酸酐( $\text{SO}_3$ )之發煙硫酸。將燒瓶加熱，同時滴入發煙硫酸，則起下列之反應：



所發生之氣體，先通入盛濃硫酸之洗瓶(C)中，以吸收三氧化硫及二氯化硫醯(Sulfuryl chlorid)。繼續導入浸於冰及氯化鈣冷劑中之蛇形凝聚器(D)及(E)。迨發煙硫酸全部滴入，乃強熱之約五分

鐘，使所生之光氣，盡行驅出。

由是所得之光氣，尚含雜質如四氯化碳，二氧化硫等。據Popescu [Antigaz 7, 11 (1927)]之研究，謂若將所得之光氣，加熱至其沸點(+8°C.)，使其蒸汽經濃硫酸洗瓶洗淨，再於極冷之凝聚器中凝聚之，則可提淨。

**一氧化碳與氯之合成法** 儀器裝置如圖二。A 為廣口短頸瓶，連

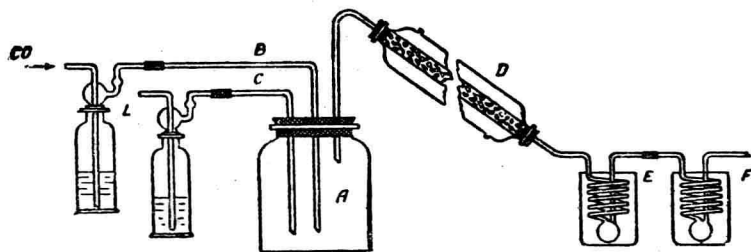


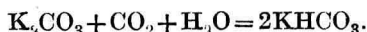
圖 二

三孔橡皮塞，其二各插一管(B與C)，直近瓶底。另一孔接一裝有活性炭之冷凝器。冷凝器之末端則連接浸於冰與氯化鈣冷劑中之兩個接受器(E與F)。上述二管，其一通一氧化碳，連有氣量計(Gasometer)，及濃硫酸洗瓶(L)，由(B)管而入(A)瓶。在瓶內與來自(C)管之氯相混合。氯之通氣速度，約每秒鐘五至六個氣泡；一氧化碳之速度，約為八至九個氣泡，當混合氣經過活性炭時，即起化合作用而生熱，故須通冷水於冷凝器四周。由是所生之光氣，則於極冷之蛇形凝聚器(E)與(F)中液化。

**工業製造** 在1914—1918年大戰期間，意法兩國，最初均用Schützenberger [Bull. Soc. Chim. 12, 198 (1869)]所創，而經Grig-

nard[ C. R. 169, 17(1919)]改進之法，自發煙硫酸與四氯化碳製成光氣。此法雖可得光氣之產量，達理論值之 90%，惟費氣過多。故嗣後乃捨此而採取德國於戰時早經引用之法，此即一氧化碳與氯之合成法是也。合成法至最近前數年，仍沿用以熱鹽酸處理，清水洗淨，烘乾之焦炭為催化劑。新近之研究驗知植物炭，如椰子壳炭，赤楊木炭(Birkenholzkohle)，菩提樹炭(Lindenholzkohle)等，俱有極大之催化活力。故在工業上，現以合成法最為通行。

合成法所用之氯，其取給並無困難。惟須絕對乾燥，俾免合成時有鹽酸生成，至一氧化碳則不然。最佳者，以焦炭發生二氧化碳，使之還原，而得一氧化碳。工業上之製備如下：於特製爐中，燃燒焦炭，將其生成之二氧化碳，通過清水洗淨後，送入一列裝有碳酸鉀液之粗管中。是時二氧化碳即依下式與碳酸鉀作用而成碳酸氫鉀：



乃將此項溶液，抽至密閉鍋中，使與空氣隔絕而加熱之，則二氧化碳逸出，經濃硫酸而提淨之。最後再將二氧化碳通過灼熱之焦炭，乃得還原而成一氧化碳。此項作用，為吸熱反應，故欲使溫度不為減低，則須調整二氧化碳通入之速度，或與一定數量之氧攙和，而使燃燒不致停頓。所生之一氧化碳，如仍含有二氧化碳，則通過氫氧化鈉以吸除之，



然後將一氧化碳使之乾燥，以充合成法之用。

光氣之合成製造法，可以工作程序圖(圖三)說明之。將適當比例之一氧化碳與氯，通入混和器(A)，該器為簡單之鉛製圓筒，中置有

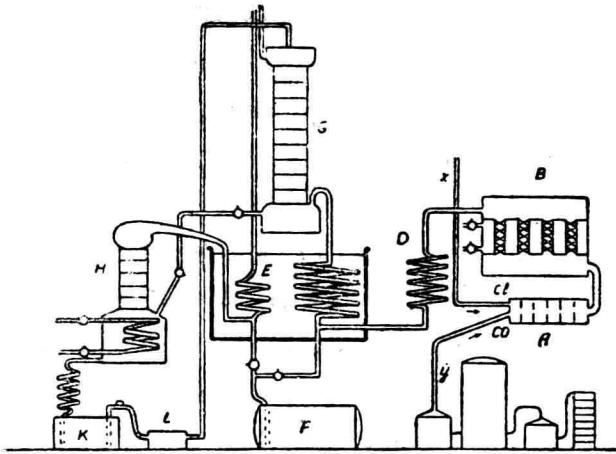


圖 三

孔鉛片若干，二氣由 (x) 及 (y) 管平行通入，穿孔而流，可使混和極勻。乃由準對進口之另一端，通入催化器中。此器構造不一，常用者為高約 5—6 M., 直徑約 1 M., 內裝活性炭之鉛管。氣體自器底通入，其溫度約為  $20^{\circ}\text{C}$ ., 因合成作用時有熱放出，故須於器外以冷水澆淋，使溫度不致過高。最宜之溫度，約在  $125-150^{\circ}\text{C}$ . 之間。〔Chapmann, J. Ch. Soc. 99, 1726(1911)〕

生成之光氣與剩餘之混合氣，經冷凝器(D)，則大部凝聚，而貯於貯器(F)中。其未凝者，則導入吸收器(G)之下端，同時將四氯乙烷自吸收器之頂，如雨噴降，使光氣溶解。此項光氣之溶液，流入蒸餾器(H)中，加熱蒸發，使光氣逸出，經冷凝器(E)而注入貯器(F)中。四氯乙烷則流入貯器(K)，用唧筒(L)，抽至吸收器(G)之頂端，而重復應用。此法製成之光氣含游離氯約 1.5—2%，及微量之一氧化碳。



**美國製法** 美國 Edgewood 工廠所用之光氣合成法，與上述者大致相同。惟利用特製之活性炭，名曰“Filtchar”者，為催化劑。此外如一氧化碳與氯之合成方法，亦稍有差異。

活性炭裝在鐵製器中，其內壁搪石墨一層，以防氯之侵蝕。合成時，溫度升至  $250^{\circ}\text{C}$ 。惟因該二氣未能全部化合，為免除二氣之損失起見，須將含光氣僅約 85% 之混合氣，自第一列熱催化器通出，於冷却後，送入第二列催化器中。該列催化器與第一列相仿，惟以鉛質製成，藉免冷凝時鹽酸之侵蝕，亦裝“Filtchar”。其工作時之溫度為  $95^{\circ}\text{C}$ ，故名曰冷催化器。

由是所得之混合氣，含光氣約 93—94%，乃通過濃硫酸以乾燥之，繼用浸於氯化鈣冷劑中之蛇形冷凝器 ( $-20^{\circ}\text{C}$ .)，使其液化。至剩餘之氣態光氣，則以亞麻仁油 (Leinöl) 吸收之。

**物理性質與化學性質** 在尋常溫度時，光氣為無色之氣體，具特臭，如腐草。冷至  $+8^{\circ}\text{C}$  以下，則凝為流動之無色液體，沸於  $8.2^{\circ}\text{C}$ 。至  $-118^{\circ}\text{C}$  而結為白色之結晶 [ Erdmann, Ann. 362, 148 (1908) ]。惟工業出品，因含有雜質，其色略黃，或至紅黃色 (因有氯及氯化鐵溶解其中)。臨界溫度為  $181.7^{\circ}\text{C}$ ，臨界壓力為 55.3 氣壓。

一升光氣在  $0^{\circ}\text{C}$  及 760 mm. 時重 4.4 g，較空氣 (1.293) 約重三倍 (確數為 3.505 倍)。

液體光氣之比重，比容 ( Specifiche Volumen = 液體光氣單位重量之體積 )，與溫度之關係，見下表：

溫度 $^{\circ}\text{C}$ .	比重	比容
-40	1.5011	0.6662

-20	1.4615	0.6842
-10	1.4411	0.6939
0	1.4203	0.7041
10	1.3987	0.7150
20	1.3766	0.7260
40	1.3262	0.7541
60	1.2734	0.7853

液體光氣在 $-15^{\circ}\text{C}$ . 至 $+23^{\circ}\text{C}$ . 間之汽壓, 可依下式計算:

$$\log P = 7.5595 - \frac{1326}{273+t}$$

在 $-13^{\circ}$ 至 $25^{\circ}\text{C}$ . 間測定之汽壓如下表:

溫度 $^{\circ}\text{C}$ .	汽壓 mm. Hg.
-13.7	335
-10	365
-5	452
0	553
8.2	760
10	839.8
20	1173.4
25	1379

由上表所示, 則知在尋常溫度時, 光氣之汽壓已甚大, 故其比重雖較空氣為大, 但其黏着性頗小。

光氣之比熱(=0.234 卡)及汽化熱(Verdampfungswarm 約 60 卡)均低, 故汽化甚易。其在 $0^{\circ}\text{C}$ . 時之膨脹係數為 0.001225。

光氣易溶於各種有機溶劑中, 如苯、甲苯等。在油脂中則否。若以

乾燥之空氣通入其溶液中，則光氣頗易分出。因之商業售品，多為含光氣30%之甲苯溶液。依 Baskerville 與 Cohen〔J. Ind. Eng. Chem. 13, 333 (1921)〕之測定，光氣於 20°C. 時在各種溶劑中之溶解量如下：

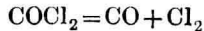
1g. 光氣溶於 1.0 g. 苯

1.5 g. 甲苯
1.2 g. 汽油
1.7 g. 三氯甲烷
3.6 g. 四氯化碳
1.6 g. 冰醋酸

光氣特易溶於三氯化砷(在一份三氯化砷中，可溶光氣 100 份)及氯化硫中。

液體光氣亦能溶解他種物質，如在 0°C. 時，溶氯 6.63%；在 -15°C. 時，溶 20.5%。他如芥氣，氯化二苯肼，均甚易溶於液體光氣中。

在尋常溫度，若無水分之存在，光氣頗為穩固，惟溫度較高，亦能分解成一氧化碳及氯。



依 Bodenstein 等〔Bodenstein u. Dunant, Z. Phys. Chem. 61, 437(1908); Bodenstein u. Plaut, ebenda 110, 399(1924)〕之研究，察知在尋常壓力下，光氣之分解程度如下表：

溫度 °C.	分解度%	溫度 °C.	分解度%
101	0.45	503	67.00
208	0.83	553	80.00
309	5.61	603	91.00

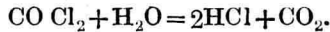
400

21.26

800

100.00

光氣在尋常溫度，水解甚易：



但據 Delepine [ Bull. Soc. Chim. (4), 27, 286 (1920)] 聲稱，若光氣僅與空氣中之水分相接觸，分解亦不甚迅速。該氏研究時，以 1 ccm. 之液體光氣，置於以玻璃塞密閉之 500 ccm. 玻璃瓶中，十五日後，仍有光氣之臭味。故知在尋常溼度之空氣中，即含有足使光氣完全水解之水汽，亦不能完全分解。如加水一滴於該瓶中，使空氣中之水分過於飽和，則四小時後，光氣之臭味仍在，惟於十二小時後，始完全無臭。若加水二滴，則二小時後，已能將光氣臭味完全消除。

光氣與水直接接觸，則水解殊速。Paterno 與 Mazzucchelli (Gazz. Ch. It. 50, 30 (1920)) 曾試以 1 g. 光氣，封入一小玻璃管中，置此管於盛 100 ccm. 水之瓶內，以玻璃塞封固。冷至 0°C.，將小玻璃管搖碎而振盪之，則於二十秒鐘內，光氣完全水解。因知光氣在水中不能存留。

雖此項水解作用，並非可逆反應。但水解後之產物，有阻止繼續發生水解之可能。

以氣體光氣為例，因其生成之二氧化碳不甚溶於水中，使水飽和後，其表面層立時有多量之氣體，使液體成一不活潑層 (Inert Schicht)，乃可阻止氣體光氣之繼續水解。若於與液體光氣直接接觸之水層中，以鹽酸飽和之，亦可延緩其分解。

因知水解作用，實與水解後之產物在水中之擴散速度 (Diffusionsgeschwindigkeit) 頗有關係。如其擴散受阻，則生成一保護層，足以阻止光氣之繼續水解。惟此種水解產物，一經擴散水中，則水解作用

又可進行。

延緩光氣與水之作用，除鹽酸外，其他無機酸亦有同樣情形。

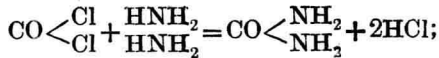
光氣可視為碳酸之氯化物，



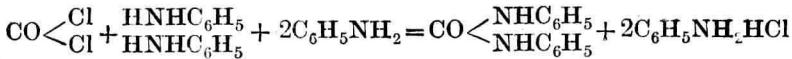
故其性質與其他氯化醯相似，具有強大之化學反應力。易與鹼類作用，如與氫氧化鈉作用而成氯化鈉及碳酸鈉，



與氫氧化鈣亦有同樣之作用。鈉石灰為良好之光氣中和劑，故可作裝填面具濾毒罐之用。光氣與氨，苯胺，吡啶 (Pyridin) 等均易化合。與氨則成脲 (Harnstoff)，



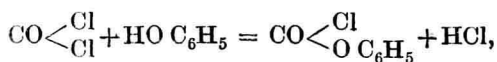
與苯胺則成二苯脲 (Dihenylnharnstoff)，



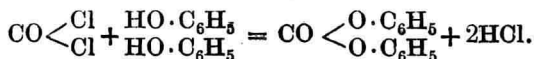
此項反應為光氣定量測定法之根據。

光氣與苯二甲胺 (Dimethylanilin) 之作用。與此同。與六次甲四胺 (Urotropin = Hexamethylentetramine) 則成加成物 (Additionsprodukt) 其構造式為  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot \text{COCl}_2$ 。

光氣與酚或醇，有特殊之反應。依二者數量之多寡，生成二種不同之物質。例如一分子光氣與一分子之酚反應，則成氯甲酸苯酯 (Chlorameisensäurephenylester)：

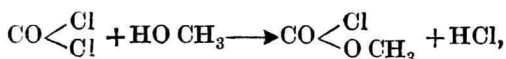


與二分子酚，則成碳酸二苯酯 (Diphenylkohlen säure ester) :

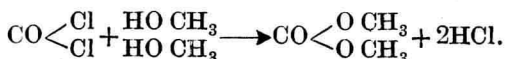


據此，面具濾毒罐中，亦有用酚鈉 (Natriumphenolat) 以吸收光氣者。

與醇之作用亦然。一分子光氣與一分子甲醇作用，生成氯甲酸酯 [Dumas, Ann. 15, (1835)] :



與二分子甲醇作用，則成碳酸二甲酯 (Dimethylkohlen säure ester) :



乾燥之光氣，並無腐蝕多數金屬之能力。若有水分存在，則因有鹽酸生成，遂與金屬發生作用。類此情形，如與鋁之作用，曾有 Germann [J. Phys. Chem. 28, 879 (1924)] 氏之研究。所生成之三氯化鋁，又能溶解於光氣之中。該氏並謂，若有三氯化鋁存在，則光氣可與大多數之金屬發生作用，而其所生之氯化物，即與三氯化鋁結合而成可溶之複鹽 (Doppelsalz)。

液體光氣，侵蝕橡皮甚速。

光氣亦可用鋼匣盛貯，與氯同。惟鐵質貯器，作長久盛貯或運輸光氣之後，常有少量紅黃色比重甚大之液體生成。此項物質，依 Paternò 之研究，測知為五羰化鐵 (Eisenpentacarbonyl)。

活性炭對於光氣之吸收效能頗大〔Bunbury, J. Chem. Soc. 121, 1525(1922)〕。

據 Lacqueur 與 Magnus〔Z. f. d. ges. Exp. Med. 13, 31(1921)〕之研究，謂光氣對於黏膜及氣管之刺激甚小，而其毒害性殊烈。若空氣中光氣之濃度為 45 mg./M<sup>3</sup> 時，即有生命之危險〔Lustig, Fisiopatologia u. Chimica dei gas da combattimento, S. 80, Mailand (1931)〕。其致死積為 450。

**試探法** 光氣有特臭，易於辨識。能由嗅覺辨認之最低濃度，約為 4 mg./M<sup>3</sup>〔Suchier, Z. Anal. Ch. 79, 183(1929)〕。

用化學方法，亦可探試，其習用者，即試其氣體水解後所生之鹽酸。

下列諸法，俱為普遍所引用者。

**二甲氨基·苯甲醛—二苯胺**(Dimethylaminobenzaldehyd-Diphenylamin) **試紙法**〔Vedder, Med. Aspects of Chemical Warfare, S. 80, Baltimore (1925)〕空氣中之光氣，即其含量甚微，亦可用此項試紙試出。

此項試紙之製備法，即以濾紙條浸漬於

5g. 對二甲氨基苯甲醛(Paradimethylaminobenzaldehyd)

5 g. 二苯胺(Diphenylamin)

100 ccm. 乙醇

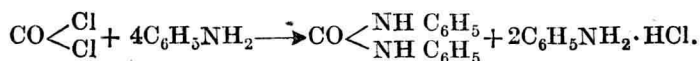
之溶液中，隨即取出，在暗處使乾。或依 Suchier〔Z. Analy. Ch. 79, 183(1929)〕之方法，於二氧化碳中乾燥，則更佳。若將此白色或微黃色之紙曝於含少量光氣之空氣中，則可於 15 秒鐘內，依光氣之濃

度，而呈深淺不同之橘黃色。

光氣之濃度，即低至一百萬份空氣中含一份光氣，亦能試出。

惟因此項試紙，見日光亦能變色；故貯藏時，須用密氣而不透光之貯器。

**Kling 與 Schmutz** [ C. R. 168, 773(1919) ] 之方法 此法利用光氣之二原子氯，易與苯胺之氨基 (Amino-gruppe) 相化合，



而生成不溶於水之斜方菱形 (rhombische Prismen) 結晶 [ Mez, Z. Kristallogr. 35, 254 ], 即二苯脲。其熔點為 236°C。此法之優點，即在該項反應，僅與巰基結合之氯原子發生作用。

此法實施時，可將光氣與空氣或其他惰氣相混，乃用此混合氣通至若干容積在低溫度飽和之苯胺水中 (每 100 ccm. 之水，約含苯胺 3 g.)，則有白色結晶生成。是項結晶可於顯微鏡下檢驗之 (斜方菱形)，或測定其熔點 (236°C)。

據 Kling 等之研究，謂 5000 ccm. 含光氣之空氣，通入苯胺中之氣流速度為每分鐘 200 ccm.，則可試出十萬份空氣中含一份之光氣 [ Glaser u. Frisch, Z. angew. Ch. 41, 264(1928) ]。

依 Olsen 等之研究 [ Olsen u. Mitarb., J. Ind. Eng. Ch. Analyt. Ed. 3, 189(1931) ]，謂若用飽和二苯脲之苯胺水，則可使此法試探之敏感度增加。

**光氣與鹵素同時存在之試探法** 若光氣與鹵素如溴、氯等相混，則苯胺被氧化而使二苯脲之結晶不純。因之，應設法於通入苯胺水



之前，先將混合氣中之溴、氯等吸去。其法即以玻管接於苯胺瓶之前，中實脫脂棉花。此項棉花，於事先浸於碘化鉀溶液中，取出使乾，即可應用。由是與溴及氯相遇，有碘質析出，為棉花所阻，而光氣則仍能通過。

**空氣中含有光氣之定量測定法** Kling 與 Schmutz 之方法〔C.R. 168, 891(1919)〕即利用上述光氣與苯胺之作用。

測定時，以試樣 1—5 升通入置 3—10 cc. 苯胺水之洗瓶中（如光氣濃度大於 2%，須連用二個洗瓶），將其沉澱濾在小塊濾紙上（該紙墊於小漏斗中之螺旋形白金絲上，）以最少量之水，洗滌四五次，將苯胺洗淨，並置 50—60°C. 之烘箱中，歷二小時，使最後存留之苯胺盡除。

若結晶多於 10 mg.，則可用重量法測定之，即將濾紙上之沉澱，以沸熱之乙醇使之溶解，其溶液注入已秤過之鉑鍋中。於水浴上蒸去乙醇，於 50—60°C. 將其烘乾（約歷二小時），然後秤之。以二苯脲之重量，乘 0.467，即得空氣中所含光氣之數量。

若二苯脲數量過少，而秤重不易準確時，可將二苯脲變為氨，利用 Nessler 反應劑，以比色法測定之。

試驗時，將所得之二苯脲沉澱，連濾紙同置於小燒瓶中，以純硫酸 (66°Bé) 4 cc. 自小漏斗之鉑絲沿瓶徐徐流入，使黏着之結晶，盡行帶下。由是所得之混劑，加 10 mg. 硫酸汞，在較低於沸點之溫度，加熱約二小時。冷卻後，以蒸餾水 20 cc. 稀釋之，全部傾入 200 cc. 之燒瓶中，並加 100 cc. 含 0.25 mg. 硫代硫酸鈉之溶液，使汞沉澱。小燒瓶上之黏着物，用水洗入小燒瓶中，使總容積為 150 cc. 然後測

定其生成之氮量。

著者之建議，擬用Aubin式之小蒸餾瓶，將氮與氧化鎂同時蒸餾。蒸出約70 cc.之液，以水25 cc.稀釋之，及 $\frac{N}{10}$ 鹽酸1 cc.，再加水使成100 cc.，滴入新配之Nessler反應劑數滴，而以比色法測定氮之數量。用作比較者，則為一升中含0.324 g. 氯化銨 (Ammonium-chlorid) 之水液。此液1 cc.，相當於0.3 mg. 之光氣。

用苯胺水測定光氣之數量，常較實際值為小，因二苯脲能稍溶於苯胺水中（每100 cc. 飽和之苯胺水中，可溶5 mg.）。故可依上述Olsen之方法，用飽和二苯脲之苯胺水，則得準確之結果。是項苯胺水之製備，即將光氣通入苯胺之飽和水液中，使有少量之沉澱析出，過濾後，取其澄清之溶液，

Delepine, Douris u. Ville [Bull. Soc. Chim. (4) 27, 288 (1920)]  
 之方法 此法利用氫氧化鈉之醇液，使光氣水解，然後用硝酸銀滴定其生成之鹽酸

以抽氣機將一定容積之試樣，通過一洗氣瓶，中貯10 cc. 依下方配製之溶液：

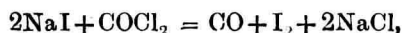
氫氧化鈉(1 n.)	10 cc.
乙醇(95%)	50 cc.
加水至	100 cc.

通氣畢後，將該溶液傾入鉑鍋或磁鍋中，置水浴上蒸發至2—3 cc.，滴入乙酸二滴，繼續蒸發至乾，再加水2—3 cc. 而蒸乾之，使乙酸鈉盡去。然後以水溶解，加一滴鉻酸鉀，而以 $\frac{1}{40}$ N.之硝酸銀液滴定之。欲得準確之定量結果，則須另作一空白試驗，由其實用 $\frac{N}{40}$ 硝酸

銀溶液之 ccm. 數, 即可算得試樣中光氣之含量。

**碘化鈉方法** [Jahr. d. chem-techn Reichsanstalt, 5 11, 20, (1929)]

此法為德國國家化學工業研究所所定, 即利用光氣與碘化鈉之丙酮溶液作用, 其析出之碘, 可用滴定法測定之, 其反應為:



試驗時, 應用氣體分析所用之 500ccm. 量氣筒一支 (如圖四), 以含

光氣之空氣, 驅出 E 球內之空氣。至其濃度與所試空氣之含毒濃度一致時, 將 B, C 二塞關閉。另以新鮮空氣排除 D 球內存留之光氣, 乃加入 25 ccm. 2% 碘化鈉之丙酮溶液。關閉活塞 A, 開啓活塞 B, 使酮液流入 E 球中。(搖動若干時間後, 將此液取出) 然後以  $\frac{1}{10}$  N. 或  $\frac{1}{100}$  N. 之硫代硫酸鈉溶液滴定之 (不用澱粉溶液為指示劑)。

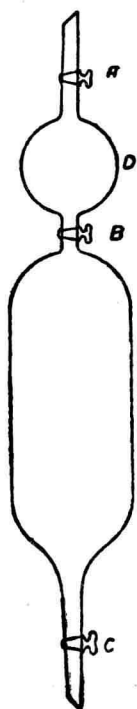


圖 四

惟因光氣與碘化鈉之作用, 須于無水之丙酮中, 方得定量之結果。故於配製碘化鈉之酮液前, 須用氯化鈣將丙酮中之水分吸去, 並加入高錳酸鉀而蒸餾之。依 Olsen 所述, 若以此法檢驗光氣, 可測定 0.1 mg. 之光氣, 即其濃度為 1:1, 000, 000。

**工業製品光氣之測定法** 取 0.2—0.3 g. 光氣 [Kling u. Schmutz, C. R. 168, 774 (1919)], 封入小玻管中, 精確稱定之。乃將此管放入 250 ccm. 有玻塞之玻瓶中, 瓶內預置 150 ccm. 之苯胺水 (一升水中

中含苯胺 26 g.)。

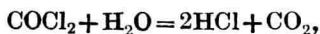
將此瓶密閉，使不漏氣，用力搖動，則光氣管擊碎，而立即生成二苯脲之白色沉澱。放置二小時後，以 Gooch 磁漏斗過濾，以蒸餾水 50—60 ccm. 將其沉澱洗淨，並與碎玻片同在 100°C. 烘乾，而秤得其總重。繼則以熱丙酮將二苯脲溶去。然後將該漏斗及碎玻片，置乾燥箱中烘乾，並燒至 400°C. 而秤得其重量。將兩次重量之差數，以 0.467 乘之，即得光氣之重量。此法測定時，所宜注意者，即光氣與苯胺之作用，須用過量之苯胺。

**光氣中游離氯之測定法** 由一氧化碳及氯用接觸法製成之光氣，常有氯溶解其中，故對於藏貯，頗為不宜。

是項氯量之測定方法不一，普通所用者，依 Delepine (Bull. Soc. Chim., l.c.) 之法，以秤定重量之含光氣玻管，放於貯稀鹼液之 500 ccm. 密閉瓶中。搖碎光氣玻管，數分鐘後，注入碘化鈉之鹼性溶液，再加酸使呈酸性。如光氣中含有游離氯，則生當量之碘，然後以硫代硫酸鈉溶液滴定之〔此法根據 A. E. Kretov, J. Prikladnoi Khimii 2, 483(1929)〕。

**光氣中氯化氫之測定法** 以合成法製造光氣，若一氧化碳不甚乾燥，含微量之水，則有氯化氫生成，而溶解於光氣中。

如鹽酸之含量甚多，則可用 Berthelot [Bull. Soc. Chim. (2) 13, 15(1870)] 之氣體定容法 (Gasvolumetrische Method) 測定之。其法將光氣通過少量之水，使氯化氫吸去，然後測定吸收前後之光氣體積，即得試樣中所含氯化氫之數量，用此法測定時，每有一部分之光氣，被水分解，幸一容積光氣分解後，仍得一容積之二氧化碳



故此項水解作用，可毋庸顧及。惟以此法應用於含鹽酸甚少之光氣，則頗不相宜。

遇此情形，可將含少量鹽酸之光氣，通入氰化汞中，使生成氫氰酸而測定之，光氣本身，則不起此項作用〔Berthelot, u. Gaudechon, C. R. 156, 1890(1913)〕。

Delepine 與 Monnot〔Bull. Soc. Chim. (4) 27, 282(1920)〕應用此理，而訂定下列之方法〔此法 Kretov, l. c., 亦曾應用〕。

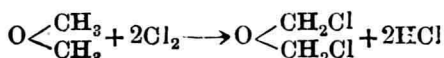
取一500—1000 cc. 乾燥之燒瓶，連一密閉之塞。塞上接有二管，一通至瓶底，一通至塞下數 cm. 處。瓶中置粉狀氰化汞 5 g., 放入裝定重光氣之小玻管。用水銀抽氣機將瓶內空氣抽去，然後搖碎光氣管，而靜置 12—14 小時。乃於抽氣機與燒瓶間，連一洗氣瓶，中貯 50 cc. 2N. 氫氧化鈉液，燒瓶之另一管，則與濃硫酸之洗瓶連接，以乾燥抽入之空氣，抽氣速度，約為每分鐘 25 個氣泡，時間約歷 8—9 小時之久。若是則氫氰酸與光氣一同抽入氫氧化鈉液中，而全被吸收。

通氣完畢後，於氫氧化鈉洗氣瓶中，加 5 cc. 氨液，以 1 cc. 10% 之碘化鉀液，及  $\frac{1}{20}$  N. 之硝酸銀液滴定所生之氫氰酸。硝酸銀液之 cc. 數，以 0.00365 乘之，即得該光氣容積中氰化氫之含量。

### 第三章 含鹵醚 (Halogenierte Äther)

屬於此類之毒劑，均可視為醚類 (Äther)，而其烷基 (Alkylgruppe) 之氫原子，則由鹵素代替之也。

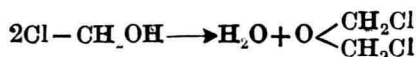
此類化合物常自鹵素與相當之醚直接作用而成。例如自二甲醚 (Methyläther) 與氯，而製成二氯二甲醚 (Dichlordimethyläther) [Moreschi, Atti Acc. Lincei 28 I, S. 277],



在特種情況下，尤以工業上之製備，此種氯代甲醚，則自甲醚（或其聚合物）與氫鹵酸之作用製成。惟其反應可分為二部，如二氯二甲醚之製造，必先製得氯甲醇 (Chlor methylalkohol)，



然後再加吸水劑 (Wasserentziehender Substanzen)，而成對二氯二甲醚。



此類化合物自成一例，即其傷害性，實由於對稱之分子構造。此項原則，可由事實證明。如



均為強烈之刺激劑，而其相當之不對稱者，如



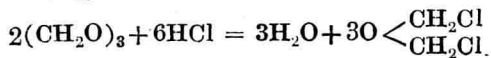
則無刺激性。

二氯二甲醚及二溴二甲醚，在1914—1918年大戰中，用作催淚劑 (Tränenreizstoff) 尤以德方為多。惟因易於水解，故其效力甚微。

戰後因鑒其傷害性之強烈，故競相研究二氯二甲醚高級同系物 (höhere Homologe des Dichlordimethyläthers) 之製備及其性能。

此類化合物中，其最著者，為分子構造如芥氣  $\left( \text{S} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \end{array} \right)$  之二氯二乙醚 (Dichlordiäthyläther,  $\text{O} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$ ) [Kamm, Valdo, J. Am. Ch. Soc. 43, 2223 (1921)]。雖以化學觀點言，構造與芥氣完全相同，但性能特異，且無如芥氣之糜爛性能 [Cretcher-Pittenger J. Am. Ch. Soc. 47, 1173 (1925)]。

I. 二氯二甲醚  $\text{O} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$  (分子量=114.76) 是劑在歐戰中，曾用作毒劑及他種毒劑(如二氯化乙腓，芥氣等)之溶劑。Regnault [Ann. 24, 31, Bd. I. S. 292, III. Ed.] 首次製備該物，其法使氯與甲醚，於散射之日光下作用而成。但尋常多由鹽酸與三聚甲醛 (Trioxymethylen) 製成 [Tischtschenko, J. Russ. Ch. Ob. 19 473 (1887); Grassi u. Maselli, Gazz. Ch. It. 28, II, 477 (1898); Litterscheid, Ann. 344, 1 (1904)]。



由上方程式所示，反應時有水生成，因其足以水解製成之醚，故常

用氯磺酸(Chlorsulfonsäure)以代鹽酸。

**實驗室製備** [Stephen, J. Ch. Soc. 117, 510 (1920)]。用—200 ccm. 燒瓶, 瓶塞有二孔, 一裝滴漏斗, 以便注入氯磺酸; 一插玻璃管, 俾導出所發生之氣體。先將三聚甲醛 (Paraformaldehyd,  $(\text{HCHO})_3$ ) 30 g. 與硫酸 (80%, 比重 1.73) 40 g. 於瓶中混和。乃置瓶於  $0^\circ\text{C}$ . 冷劑中而搖動之。自滴漏斗徐徐注入氯磺酸 175 g., 並保持其溫度不過  $10^\circ\text{C}$ . 作用完畢後(約 1—2 小時), 將其產物之上層油液, 以分液漏斗分開, 用碳酸鈉稀溶液洗滌數次, 然後在尋常壓力下蒸餾之。其產量約為 80—90%。

**工業製造** 在德國[Norris, J. Ind. Eng. Ch. 11, 819 (1919)]即以上述實驗室法製造(由甲醛與氯磺酸作用)。惟用容積  $5\text{M}^3$  之鐵匣, 匣內遍塗能耐酸類侵蝕之材料, 其攪動器與蛇形冷凝管均用鉛製。

先以 1200 kg. 70% 之硫酸盛于匣內, 然後引入 600 kg. 之三聚甲醛, 使其溫度降至  $5-10^\circ\text{C}$ . 需時約 3—4 小時, 後於 48 小時內徐徐加入氯磺酸 2400 kg., 繼續攪動, 並保持其溫度於  $10-15^\circ\text{C}$ . 之間。作用完畢後, 則得兩層液體, 其下層為稀硫酸, 上層為二氯二甲醚, 產量約合 90—95%。

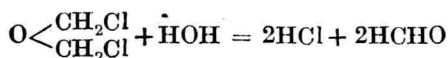
**物理性質與化學性質** 二氯二甲醚為無色液體, 在尋常壓力下, 沸於  $105^\circ\text{C}$ . 在 10 mm. 水銀柱時, 沸於  $46^\circ\text{C}$ . 在  $20^\circ\text{C}$ . 時, 比重為 1.315, 揮發度為  $180,000\text{ mg}/\text{m}^3$ . 蒸汽之比重為 3.9

二氯二甲醚不溶於水, 溶於甲醇及乙醇中則發熱, 在丙酮及苯中亦能溶解(Tischtschenko)。

此類化合物, 均易水解, 而生成鹽酸及甲醛 [Sonay, Bull. Acad.

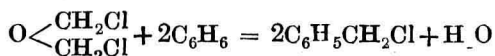


Roy. Belg. (3) 26, 629 (1894); Ber. 27, 336 (1894); Litterscheid, Ann. 316, 177 (1901)]。



即遇空氣中之水分亦然。鹼類及碳酸鹽俱能與之作用，而成氯化鎊及甲醛。與氨作用，則成六次甲四胺 (Hexamethylentetramin,  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ ) [Brochet; A., Ann. Ch. Phys. (7) 10, 299 (1897)]。

在日光下與氯作用，則成三氯及四氯二甲醚 [Sonay]; 有吸水劑如氯化鋅等存在時，則與苯作用而成氯甲基·苯 (Benzylchlorid),



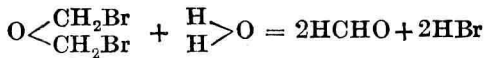
二氯二甲醚對於金屬，並無腐蝕作用。其最低之刺激濃度 (即使人流淚之最低濃度) 為  $14 \text{ mg}/\text{M}^3$ ，不可耐界為  $40 \text{ mg}/\text{M}^3$ ，致死積為 500 [Müller]。

II. 二溴二甲醚  $\text{O} < \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{Br} \\ \text{CH}_2\text{Br} \end{array}$  (分子量 = 204) 與二氯二甲醚頗為相似，軍事上之應用有限，故除用作毒劑外，常為肺類毒劑之溶劑。其製備之法，可自三聚甲醛與溴之作用而得 [Tischtschenko, J. Russ. Ch. Ob. 46, 705 (1914)]。

實驗室製備 [Stephen, J. Ch. Soc. 117, 510 (1920)] 於 300 ccm. 之燒瓶中，置三聚甲醛 30 g., 及硫酸 (比重 1.84) 80 g.。將此混劑以冰冷却之，乃於繼續搖動中，徐徐加入研細之溴化鈉 155 g. (每次加入之數量極少)。然後置水浴上加熱約十分鐘，則三聚甲醛自行析出，在其表面，浮有一層二溴二甲醚之油液，乃分出而蒸餾之。

**工業製造** [Norris, loc. cit.] 於一耐酸之鐵匣中, 置 70% 之硫酸六份, 三聚甲醛一份, 其溫度保持於 15—20°C. 之間, 徐徐注入溴化鉍 (依化學式計算多加 10%)。歷 48 小時, 而作用完成, 乃加熱至 30°C., 凡 5—10 小時, 然後將二溴二甲醚分出, 其產量約 70—80%。

**物理性質與化學性質** 二溴二甲醚為澄清之液體, 沸於 154—155°C.; 於 -34°C. 則凝固 [Henry, Bull. Acad Roy. Belg. (3) 26, 615 (1894); Ber. 27, 336 (1894)]。比重甚大, 為 2.2。20°C. 時之揮發度為 21100 mg/M<sup>3</sup>, 膨脹係數為 0.0009。不溶於冷水, 而溶於醚、苯、及丙酮中。遇水亦起分解, 生成氫溴酸及甲醛, 如下式:



此項水解, 有鹼溶液存在時更速 [Tischtschenko]。

與三聚甲醛及水加熱至 140°C., 則變為溴甲烷及甲酸。與醇及酚之作用甚強; 在尋常溫度時, 與濃硫酸並無作用 [Henry]。

最低之刺激濃度為 20 mg/M<sup>3</sup>, 不可耐界為 50 mg/M<sup>3</sup>, 致死積為 400, 較光氣尤小 [Müller]。

## 第四章 有機酸之含鹵酯

(Halogenierte Ester organischer Säuren)

### • A. 甲酸甲酯屬 (Gruppe der Ameisensäuremethylester)

此類化合物為化學戰劑中重要之一屬。應用時可單獨使用，或與他種毒劑，如光氣，氯化苦，氯化二苯胂等相混而用。

以化學構造之觀點言，屬於此類之化合物，可視為氯甲酸甲酯之衍生物。氯甲酸甲酯之化學式為



若將其甲基團中之氫 逐一以氯原子，則得：



氯甲酸一氯甲酯

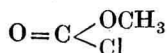


氯甲酸二氯甲酯



氯甲酸三氯甲酯

然亦可視為氯碳酸甲酯之衍生物，

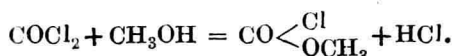


一氯碳酸甲酯

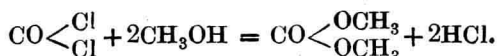
而將其甲基團中之氫，逐步氯化而成。

此項物質，有刺鼻特臭，及使人流淚與窒息之性能。其催淚性能，則依甲基內氯原子數之增加而遞減，惟其毒性則反是，如前者（氯甲酸一氯甲酯）為特殊之刺激毒劑，而最後者（氯甲酸三氯甲酯）以毒害為主，僅具微弱之催淚性能。

1. 氯甲酸甲酯  $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{OCH}_3 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$  (分子量=94.5) 此劑可自甲酸甲酯 (Ameison säuremethylester) 直接氯化而成。尋常製備之法，則由甲醇與光氣之作用而得 [Dumas, Ann. 15, 39 (1835)]。



此項作用，須使溫度較低，俾免下列之反應，



而生成傷害性較小之碳酸二甲酯。

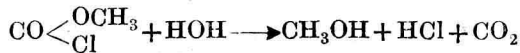
實驗室製備 [ Nekrassow, Khimija Otravljajusetscikh Vesetscestv S. 65, Leningrad(1929)] 於一有二孔塞之 500 ccm. 燒瓶中，置塊狀碳酸鈣 100 g., 甲醇 100 g., 及水 100 ccm., 自一孔通入光氣，其作用所生之氣體，則由另一孔通出。光氣通入甚速，同時劇烈搖動，並以冷劑冷卻之。則碳酸鈣徐徐溶解，而瓶內液體漸分兩層。歷二三小時後，光氣停止通入，將液體傾入分液漏斗中，沖以冷水，則得一較重無色之油，與水層分離。繼續以水沖洗兩次，用氯化鈣使之乾燥，置水浴上分餾之，集取其沸於  $69^\circ - 72^\circ \text{C}.$  之餾分。

工業製造 法 習用之法，即在大容器中，使甲醇與光氣相作用，器外以冷劑冷卻，俾保持反應時之溫度為  $30 - 35^\circ \text{C}.$  生成之鹽酸，通以無關作用之氣體，或加碳酸鈣而驅除之。

德國工廠中，製造氯甲酸甲酯之法，即在容積約  $3 \text{ M}^3$ ，內搪鉛質之貯器中，先置少量之醚，然後加入液體光氣及無水甲醇，其溫度慎為調整，使不過  $0^\circ \text{C}.$  此法之產量為理論值之  $80 - 90 \%$ 。

**物理性質與化學性質** 氯甲酸甲酯為澄清之液體，在常壓下沸於 71.4°C, 15°C. 時之比重為 1.23, 其蒸汽之比重為 3.9 (空氣=1)。

與熱水作用，則依下式分解而成甲醇，鹽酸及二氧化碳。〔Röse, Ann. 205, 229 (1880)〕:



此物雖具有強烈之催淚作用，但迄未單獨用作軍用毒劑。現則多與他種物質相混而用，名曰“Zyklon B”。

**2. 氯甲酸甲酯之一氯、二氯、及三氯衍生物** 於適宜之光線下，使氯與甲酸甲酯或氯甲酸甲酯相作用，則得此類化合物。依法人之研究〔Grignard, C. R. 169, 1074 (1919); A. Kling u. Mitarb., C. R. 169, 1046 (1919)〕，用特製之弧光燈 (Bogenlampe) Halb wattlampen, 及水銀燈。蓋後者利其能供給多量之紫外線故也。由此法製成者，常為三種氯衍生物之混劑，然後用分餾法分離之。

	沸點°C.
一氯衍生物	106.5—107
二氯衍生物	110—111
三氯衍生物	127.5—128

惟因沸點相距甚近，故一氯衍生物與二氯衍生物，甚難分離，而三氯衍生物與前二者分離較易。

**實驗室製備**〔Hentschel, J. pr. Ch. (2) 36, 213—305 (1887); Florentin, Bull. Soc. Chim. 27, 97 (1920)〕 在 250 ccm. 之燒瓶中，置入甲酸甲酯 100 g. 及氯化鐵 1 g., 瓶口裝一回流冷凝器及氯之引入管。先將此瓶放置日光下，加熱至沸，並通入氯。溫度與氯之數量，

須慎為調整。則得此類之氯衍生物，最後用分餾法提淨之。

**工業製造** 甲酸甲酯之氯化作用（德國方法），於高 1.5 M. 直徑 3 M. 之特製鍋 A 中進行（見圖五）。此鍋以鑄鐵製成，內面塗鉛而砌一層磁磚，並裝攪拌器 B。

所用之氯由 C 管通及鍋底，鍋內裝有 4000 燭光之 Osram 燈泡八盞，其光自蓋下射，可使作用加速。另有電熱板或蒸汽蛇形管，將其作用物加熱。如欲得低氯衍生物，則將其反應慎為調整，並用光線較弱之

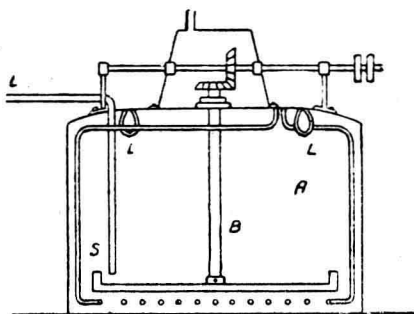


圖 五

燈。若使氯化加速，而用水銀燈，則其主要產物為三氯衍生物。氯化作用完畢後，將所得之產物送入塗磁鍋 A 中（見圖六），以蒸汽銅管 B 加熱，而重行蒸餾之。其沸點較低之部分，則在冷凝器 S<sub>1</sub>（以水冷却）及 S<sub>2</sub>（以冰冷却）中凝聚後流入貯器 R 中。氯化較高之產物，則存

留於蒸鍋內，另行導入其他貯器中。

**物理性質與化學性質** 氯甲酸甲酯之氯衍生物，在尋常溫度時，均

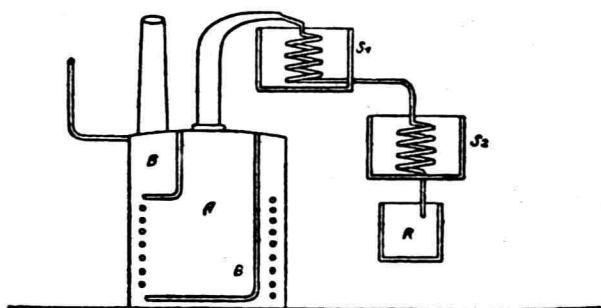
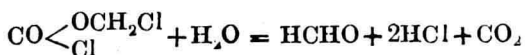


圖 六

為無色液體，沸點相距甚近。易熔於有機溶劑中。遇水則起分解，即在低溫度時亦然。與他種化合物之作用亦易。

(甲)氯甲酸一氯甲酯  $\text{CO} \begin{array}{l} \text{OCH}_2\text{Cl} \\ \text{Cl} \end{array}$  (分子量 = 128.9) 為流動性之液體，具窒息臭味。在尋常氣壓下，沸於  $106.5-107^\circ\text{C}$ ，在 100 mm. 水銀柱時，沸於  $52.5-53^\circ\text{C}$ ，在  $15^\circ\text{C}$  時之比重為 1.465，其蒸汽之比重為 4.5 (空氣 = 1)。 $10^\circ\text{C}$  時之汽壓為 3.6 mm.， $20^\circ\text{C}$  時為 5.6 mm.

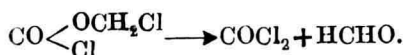
氯甲酸一氯甲酯在尋常溫度時，遇水即行分解，遇熱水或有鹼液存在，則分解更速而完全。水解後之生成物，為甲醛、鹽酸，與二氧化碳。



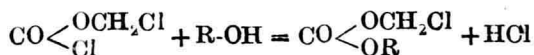
試探空氣中有無該物之存在，及其工業產物之定量分析，即利用此項水解作用。

於  $90-100^\circ\text{C}$  時，與碘化鈉作用，而生一氧化碳與二氧化碳 [A. Kling u. D. Florentin, Ann. d. Chim. (2) 13, 44 (1920)]。

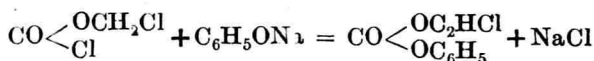
氯化鐵及無水三氯化鋁，即於低溫度時亦可分解此物。加熱至  $70^\circ\text{C}$  左右，則分解更速，而生成光氣 [A. Kling u. D. Florentin, C. R. 169, 1166 (1919)]，如下式：



與醇類之作用甚劇，生成鹽酸及相當之一氯甲基碳酸酯 (Monochlormethylkohlenensäureester)，



與酚鈉在常溫時之作用，生成氯化鈉及一氯甲基碳酸苯酯：



此物之毒害性較小，而對於眼睛之刺激性甚強。其催淚之最低濃度為 2 mg/M<sup>3</sup>，不可耐界為 50 mg/M<sup>3</sup> [Flury, Z. f. ges. Exp. Med. 13, 567 (1921)]。

(乙) 氯甲酸二氯甲酯  $\text{CO} \begin{array}{l} \text{OCHCl}_2 \\ \text{Cl} \end{array}$  (分子量 = 163.4) 為無色液體，在壓力 760 mm. 水銀柱時，沸於 110—111°C.，在 100 mm. 水銀柱時，沸於 54—55°C.，15°C. 時之比重為 1.56，蒸汽之比重為 57. (空氣 = 1)。其汽壓與溫度之關係如下：

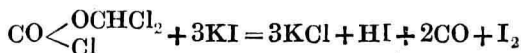
溫度(°C.)	汽壓(mm. 水銀柱)
10	3.6
20	5
30	6

此物與水接觸，則分解如下式：



是項水解作用，在低溫度時亦甚迅速，若加熱或加鹼液，則更甚。

在低溫度時，與碘化鉀作用而析出碘質，如下式 [A. Kling u. D. Florentin, C. R. 169, 1166 (1919)]：

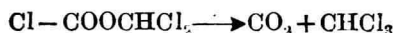


是為氯甲酸二氯甲酯特具之反應。

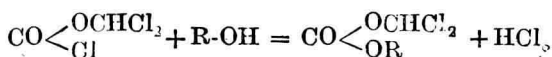
氯化鐵與無水三氯化鋁，在尋常溫度時，對於該物分解甚緩，但加熱至 80°C. 則較速，生成二氧化碳及三氯甲烷 [Grignard, Rirat, C.



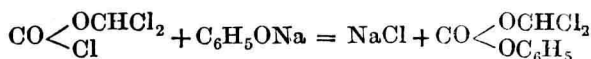
R. 169, 1074 u. 1143 (1919)]



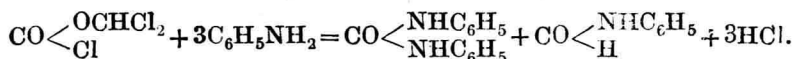
與醇類之作用，與上述一氯衍生物相似，而生成鹽酸及相當之二氯甲基碳酸酯：



與酚鈉之作用，則成氯化鈉及二氯甲基碳酸苯酯：



二氯衍生物與溶於水或苯中之苯胺相作用，則得二苯脲及甲醯苯胺 (Formanilid)，其反應式為



氯甲酸二氯甲酯之刺激性較一氯衍生物稍弱，而毒性較強。其不可耐界為  $75 \text{ mm}^3/\text{M}^3$  (Flury)。

(丙) 氯甲酸三氯甲酯  $\text{CO} \begin{array}{l} \text{OCl}_3 \\ \text{Cl} \end{array}$  (分子量 = 197.85) 為無色流動性之液體，具窒息之臭，如光氣，故亦以雙光氣名之。

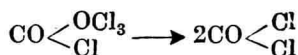
在尋常壓力下沸於  $127.5-128^\circ\text{C}$ ，在 18 mm. 水銀柱時，沸於  $41^\circ\text{C}$ 。在  $-57^\circ\text{C}$  凝為固體。  $15^\circ\text{C}$  時比重為 1.65。其蒸汽之比重為 6.9 (空氣 = 1)。在  $22^\circ\text{C}$  時之折光率為 1.45664。

在各種溫度時，其汽壓與揮發度可列成下表 (Herbst)：

溫度 $^\circ\text{C}$ .	汽壓 mm. Hg	揮發度 $\text{mg}/\text{M}^3$
0	—	13700
10	5	—
20	10.3	5320
30	16.3	—

溶於苯及其他數種有機溶劑中。在室溫時，可溶光氣達 24 % (以重量計)。

加熱至 300°C., 則依下式分解成光氣 [Cahour, Ann. Chim. Phys. 1847, S. 352]:



如與多孔之物質，如活性炭或氧化鐵 [H. P. Hood u. H. Murdock, J. Phys. Ch. 23, 498(1919)] 相接觸，則此種分解，亦可於尋常溫度時發生。

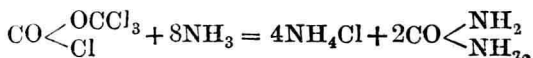
三氯衍生物在低溫度時，與水之作用甚弱，如加熱或加鹼液，則分解較速，而生成二氧化碳及鹽酸：



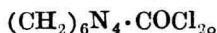
與碳酸鈉加熱至沸，則成氯化鈉及二氧化碳，如下式：



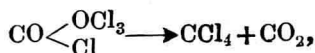
與氨之作用甚烈，生成氯化銨及脲：



對於六次甲四胺之作用，與光氣同，生成之加成物為

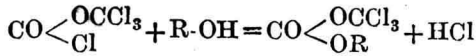


氯化鐵與無水三氯化鋁分解此物，成四氯化碳及二氧化碳 [Kling u. Mitarb., l. c.]:

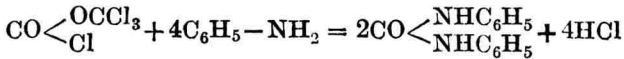


對於醇類之作用，與同屬之化合物相似，而生成相當之三氯甲基

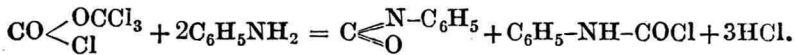
碳酸酯：



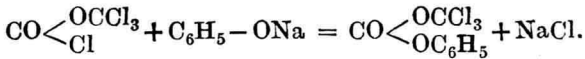
其與過量苯胺之作用與光氣同，而定量的生成對二苯脲〔Hentschel, J. pr. Ch. (2) 36, 310, (1887)〕：



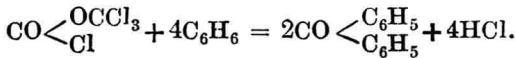
若苯胺之數量較少，則依下式而成異氰酸苯 (Phenylisocyanat) 與甲酸衍生物之混合物：



三氯衍生物與上述二物相似，亦能與酚鈉作用，而生成氯化鈉及三氯甲基碳酸苯酯：



三氯衍生物又可與苯作用，而得二苯甲酮 (Benzophenon)：



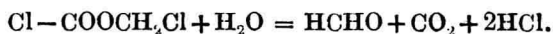
三氯衍生物對於鐵質，並無腐蝕作用，故可直接裝入彈中。

其刺激性能較同系各物為弱，最低之催淚濃度為 5 mg/M<sup>3</sup> (Müller)。不可耐界為 40 mg/M<sup>3</sup>。致死積為 500，較光氣略大。

**試探法** 氯甲酸甲酯之氯衍生物的試探，即利用各物對於鹼類之作用。下文所述諸法，俱為 Hentschel 於 1887 年年底所發表，而今日多用之〔J. pr. Ch. (2) 36, 99 u. 305 (1887)〕。

**氯甲酸—氯甲酯之試探法** 於低溫度以水處理時，若加氫氧化鈉

之稀溶液更佳，則該物依下反應式而分解。



因有甲醛生成，故可以常用之方法證明之，例如 Schiff 之反應。

其他二衍生物與氫氧化鈉溶液作用時，並無甲醛生成，故此法可於二氯及三氯衍生物同時存在時，作試探一氯衍生物之用。

**氯甲酸二氯甲酯之試探法** 此物以水或鹼溶液處理時，依下式分解：



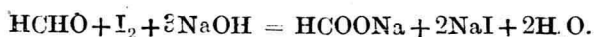
其所異於其他二衍生物者，即在一氧化碳之發生，故可用素知之一氧化碳檢定法，將其因鹼液處理所生之氣體試探之，如檢出一氧化碳，即證知該物之存在。

**氯甲酸三氯甲酯之試探法** 該物之存在，可利用其與苯胺之化學作用而試探之。因該物與光氣相似，而生成二苯脲之白色結晶。是項結晶為斜方棱形 (Rhombische Prismen)，可用顯微鏡確定之，或測定其熔點 (236°C.)。

**定量測定** 此類氯衍生物，可利用上述試探法中之化學反應，而作定量之測定 (M. Delepine, Bull. Soc. Chim. (4)27, 39 (1920))。

**氯甲酸一氯甲酯之定量測定** 根據 Delepine 所述，將此物以鹼液分解後，測定其生成之甲醛數量。其法以 0.4 ccm 之試樣，準確稱其重量。置於 125. ccm. 之燒瓶中，加入 50 ccm. 1 N. 之氫氧化鈉液。塞密該瓶而搖動之，靜置半小時後，加水至 125 ccm.

取是液 25 ccm., 加過量之 0.1 N 碘液。靜置 20 分鐘。則發生如下之反應：



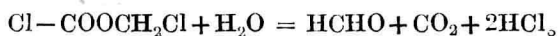
然後加入稀硫酸(1:5),使呈酸性,乃以 0.1 N 硫代硫酸鈉溶液,滴定其過剩之碘(須作一空白試驗, Romijn, Z. Anal. Ch. 36, 18(1897))。

甲醛含量之百分數,可由下式計算

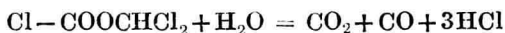
$$\% \text{HCHO} = \frac{N \times 0.0015 \times 5 \times 100}{P} = \frac{0.75N}{P}$$

式中之  $N$  為所用碘液之容積,以 ccm. 計之;  $P$  為試樣之重量,以 g. 計。

由此所得之數值,亦即表示試樣中所含一氯衍生物之百分數,蓋一分子之甲醛適相當於一分子之氯甲酸一氯甲酯故也。



**氯甲酸二氯甲酯之定量測定** 依據 Delepine 之方法,將該物以鹼液使之分解,而測定其所生一氧化碳之體積。其法以 0.3-3.5 g. 之試樣,置於水銀集氣計(Quecksilberureometer)中,自上部注入 10 ccm. 4 N. 之氫氧化鈉(或鉀)液。乃將所生之一氧化碳集取之。並量其體積。由一氧化碳之體積,即得氯甲酸二氯甲酯之含量,因一分子一氧化碳,適相當該物一分子也。

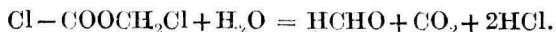


**氯甲酸三氯甲酯之定量測定** 該物之定量測定法,與上述以苯胺測定光氣之法,完全相同(見第 57 及 60 頁)。

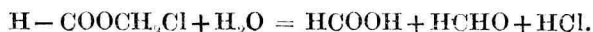
**與氯甲酸一氯甲酯同時存在時之甲酸一氯甲酯定量測定法** 工業上當甲酸甲酯氯化時,每須測定已氯化之氯甲酸甲酯之數量。此即謂產物中,尚有一部分  $\text{HC}-(\text{HCOOCH}_3)$  團中之 H, 未被氯所代替。

測定之法,即依 Delepine (loc. cit.) 所述,將氯甲酸甲酯之氯衍

生物及甲酸甲酯之氯衍生物以鹼液處理之，而利用其不同之分解作用。氯甲酸—氯甲酯以鹼液處理後，生成甲醛，二氧化碳與鹽酸，已如上述。其反應式為：



而甲酸甲酯之氯衍生物分解時，生成甲酸、甲醛與鹽酸：



分析時，可將試樣使之水解，而測定甲酸之數量；由是乃能推定產物中尚未氯化之甲酸甲酯之數量。

甲酸之測定，可以高錳酸鉀使之氧化，其反應為〔Smith, Analyst 21, 148 (1896)〕：

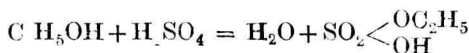


惟因高錳酸鉀亦能使甲醛氧化，故於氯甲酸—氯甲酯水解完全後，先以碘溶液滴定其所含甲醛之量，然後於高錳酸鉀之 ccm. 數中，減去所用碘液 ccm. 數之二倍（因甲醛以高錳酸鉀氧化時，所需氧之數量，適當於甲酸所用者之二倍），乃得相當於甲酸含量之高錳酸鉀液之 ccm. 數，而推算未經氯化之甲酸甲酯之數量。

### B. 乙酸乙酯屬 (Gruppe der Essigsäureäthylester)

乙酸乙酯之鹵衍生物，發現已久，在實驗室中及工業上，迄今於有機綜合上仍多用之。其對於眼之刺激甚強，故 1914—18 年大戰期間，曾用作軍用毒劑。

此類化合物，尋常多由相當之酸以乙醇酯化〔Veresterung〕而成。如氯乙酸，溴乙酸等，並用硫酸以作吸水劑。製造時，硫酸先與乙醇作用而成硫酸乙酯：



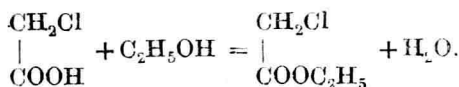
然後與氯乙酸相作用，而得是類之酯：



該酯含一與分子他部結合甚弱之鹵原子，與水，鹼液或氨作用，則易被驅出。是項不安定之性能，對於軍用毒劑之價值，減少無疑。

1. 氯乙酸乙酯  $\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$  (分子量=122) 氯乙酸乙酯由氯化氯乙

醜 (Chloressigsäurechlorid,  $CH_2ClCOCl$ ) 與乙醇反應而成 [Willm, Ann. 102, 109 (1857)], 或自氯乙酸與乙醇之作用製得者，則較佳。

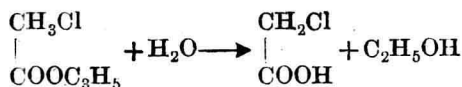


**實驗室製備** [Conrad, Ann. 188, 218 (1877)] 在一 200 ccm. 之燒瓶中，置氯乙酸 75 g., 95% 之乙醇 45 g., 及濃硫酸 (比重 = 1.84) 10 g., 瓶上接回流冷凝器。用力搖盪後，置沸水浴上加熱約 5—6 小時。冷卻之，將產物傾入分液漏斗中，沖以冷水 150 ccm., 而分出含有氯乙酸乙酯之液層，續以冷水洗滌一次，然後分餾之。

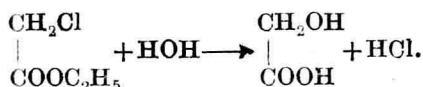
**物理性質與化學性質** 氯乙酸乙酯為無色流動性之液體，在壓力 758 mm. 水銀柱時，沸於 143.5°C. (Willm)，於其沸點繼續加熱，則漸行分解 [Vandervelde, Ch. Zentr. 1898, I, 438]。20°C. 時，其比重為 1.1585，蒸汽之比重，實驗值為 4.46 (Willm)，計算值為 4.23。

氯乙酸乙酯與鹼類及熱水相遇，易被分解。是項分解，除該酯之皂

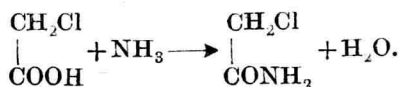
化作用 (Verseifung) 外,



其氯甲基中之氯, 亦以羥基替代, 而成相當之羥乙酸:



與氨作用, 則成氯乙醯胺 (Chloracetamid):



氯乙酸乙酯燃燒時, 發生綠色有光之火焰。

該劑於大戰時應用僅有限, 因各工廠中大量製造者, 均為毒性較強之其他二劑, 即溴乙酸乙酯與碘乙酸乙酯是也。

2. 溴乙酸乙酯  $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Br} \\ | \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$  (分子量 = 167) Meyer 曾於 1914 年終, 利用該酯以作軍用毒劑, 第一次用於手榴彈中, 繼則法人用以裝填砲彈。

尋常製備之法, 即由溴與乙酸於有紅磷存在時相作用, 再加乙醇而成 [Selinski, Ber. 20, 2026 (1887); Perkin, Ann. 108, 110 (1858)]。此項反應, 最初生成五溴化磷, 然後依下式與乙酸作用, 而得溴化乙醯 (Acetyl bromid):

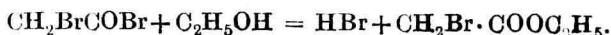


溴化乙醯續與過量之溴相作用,





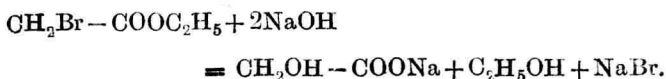
生成溴化溴乙醚，乃與乙醇反應而成該酯：



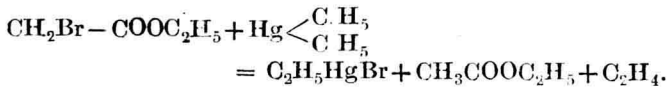
實驗室製備〔Auwers u. Bernhardt, Ber. 24, 2216(1891); Nattmann. Ann. 129, 268(1864)〕取一 200 ccm. 之燒瓶，配一兩孔塞，其一插滴漏斗，另一裝冷凝器。冷凝器之頂端，以玻璃管與半貯清水之小燒瓶相連接（此玻璃管須不浸入水內）。燒瓶中置冰乙酸 30 g.，與紅磷 3.9 g. 用力搖盪，並以水冷却之，自滴漏斗徐徐滴入溴 50 g.，然後置水浴上熱至 60—65°C.，繼續滴入溴 85 g. 迨溴加畢，乃於沸水浴上加熱，至溴化氫不再放出為止，冷却至 0°C.，自滴液漏斗徐徐流入純乙醇 35g. 同時須均勻振盪，最後加入濃硫酸 6 g. 搖動之，置沸水浴上加熱二小時。冷却後沖入冷水，則油液分出。以水洗淨，加氯化鈣使之乾燥而蒸餾之。集取其沸於 155—175°C. 之部份，即為是劑。其產量約含理論值之 80%。

**物理性質與化學性質** 溴乙酸乙酯為無色澄清之液體，在常壓下沸於 168.7°C.〔Perkin, J. Ch. Soc. 65, 427(1894)〕，在 4°C. 時，比重為 1.53，蒸汽之比重為 5.8，不溶於水。

此物不甚穩定，與水相遇，一部分即起分解，若與煮沸之氫氧化鈉（或鉀）液相遇則全部分解，此項水解作用如下式：



溴乙酸乙酯以二乙汞於 150°C. 處理之，則依下式分解〔Sell u. Lipmann, Z. f. Chem. 1886, S. 724〕，



該劑因沸點較高，及揮發度較低，故可用於砲彈中，俾藉炸藥之力，使成烟霧狀。

溴乙酸乙酯對於鐵質不起腐蝕作用。

不可耐界為 40 mg/M<sup>3</sup>(Flury)，最低之催淚濃度為 10 mg/M<sup>3</sup>。致死積為 3000。

3. 碘乙酸乙酯  $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{I} \\ | \\ \text{COO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$  (分子量=214) 碘乙酸乙酯於協約國方面用以裝實砲彈，而以其與氯化苦之混劑(10%)為尤多。

該劑之製備，與上述者不同，乃自碘乙酸與乙醇之酯化作用(Veresterung)而得。或將氯乙酸乙酯或溴乙酸乙酯以碘化鉀處理之，亦得是項碘衍生物。

實驗室製備[Perkin u. Duppa, Ann. 112, 125(1859)]。將氯乙酸乙酯 58 g，溶於 150 ccm. 乙醇中，置於接有回流冷凝器之燒瓶內。加入碘化鉀 35 g，與水 25 ccm.。然後置水浴上於 40—50°C. 加熱，並隨時用力振盪之。加熱 1—2 小時後，將其混劑傾入分液漏斗中，沖以 200 ccm. 之水，分出其油液，使之乾燥而蒸餾之。

因欲避免碘乙酸乙酯之分解，故製備時須於暗室中施行。

物理性質與化學性質 碘乙酸乙酯為無色液體，在常壓時沸於 179°C.，在 16 mm. 水銀柱時，沸於 76—78°C. [Tiemann, Ber. 31, 825(1878)]。其比重為 1.8。

汽壓與溫度之關係如下：

溫度 °C.	汽壓 mm. Hg.
10	0.28
20	0.54
30	0.87

蒸汽之比重爲 7.4, 在 20°C. 時之揮發度爲 3100 mg/M<sup>3</sup>. [Müller]。  
 碘乙酸乙酯與多數碘化物相似, 在空氣中及光線下分解甚易, 故該劑  
 常因碘質之析出而呈棕色。

該劑在低溫時與水及鹼液相遇, 分解頗緩, 於加熱時則較速 [But-  
 lerow, Ber. 5, 479(1873)]。其反應式爲:



碘乙酸乙酯與硫代硫酸鈉之作用亦易。是項反應之速率, 曾由  
 Slator [J. Ch. Soc. 87, 482(1905)] 詳爲研究,

與硝酸同熱則分解 [Nef, Ann. 298, 353(1897)]。

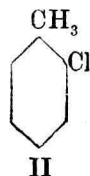
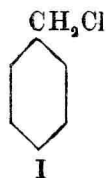
大戰時因其揮發度甚低, 不能單獨使用, 故多以乙醇或乙酸乙酯  
 稀釋之。

該劑對於眼之刺激特強, 並察知此種刺激作用, 乃因碘乙酸所致,  
 而與碘化氫無涉。

最低之刺激濃度爲 1.4 mg/M<sup>3</sup>. (Fries); 不可耐界爲 15 mg/M<sup>3</sup>.  
 致死積爲 1500。

## 第五章 芳香族酯 (Ester der aromatischen Reihe)

苯之同系物，如甲苯，二甲苯等，於鹵化時，生成兩類物理性質與化學性質各不相同之化合物，蓋因鹵原子代入側鏈或苯核故也。鹵原子在側鏈上之化合物，如氯甲基苯(I)，為極有效之催淚毒劑；而在苯核中者，如鄰-氯·甲苯(II)，則無刺激作用。



因此製備此類毒劑時，務須應用規定之方法，使鹵素代入側鏈，而不與苯核結合。尋常所用者，即於煙類之沸點或在富有紫外光線之光線（如日光、水銀燈）下，進行此項鹵化作用。應用催化劑之研究，尚無優越之結果，因煙類於沸點時使之氯化，雖催化劑顯示作用之加速，但同時亦能使鹵素與苯核相結合。

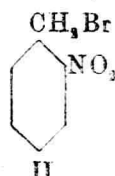
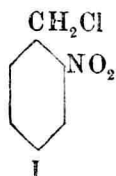
由此類鹵化物生理作用之研究，察知其催淚性能相差甚多，並依所含鹵原子之原子量加重而增強，此即謂碘化物較溴化物為強，而溴化物尚較氯化物為強。

在1914—1918年大戰期間，此類化合物之應用，頗為有限，實因製備之原料——甲苯——價值過昂，及其催淚作用尚不及其他毒劑故

也。

戰事末葉與戰後之研究，審知此類化合物之分子中，若另加一原子團，則可增強其毒害性能。尤以在含鹵側鏈之隣位與苯核結合之硝基團，最為有力；或於含鹵側鏈上加一氰基團，亦可得相同之結果。

含有硝基之鹵衍生物，如隣硝基·氯甲基苯 (I) 及隣硝基·溴甲基苯 (II)，



其催淚刺激之作用，均較相當之單純鹵代物為強。

此類化合物，可自隣硝基·甲苯氯化而成，或以甲苯之相當鹵代物硝化之，亦可製得 [Moureu, Bull. Soc. Chim. 29, 1006 (1921)]。後又察知化合物中加入硝基團後，亦能引起發炮及糜爛之性能 [Ne-krassow, l. c.]。

研究含鹵側鏈加有氰基之化合物，諗知其催淚作用頗強，如氰氯甲基苯 (Chlorbenzylcyanid) [Michael, Ber. 25, 1679 (1892)]，及更強之氰溴甲基苯。此類化合物將於氰化合物一章中詳述之。

#### 1. 氯甲基苯 (Benzylchlorid), $C_6H_5CH_2Cl$ (分子量 = 126.51)

1853年 Cannizzaro [Ann. 88, 130 (1853)] 曾自氯化氫與辛醇之作用，製成氯甲基苯。是物在有機合成化學上之應用頗著。大戰時雖曾用作戰劑，但為時甚暫。現則多用作工業製造氰溴甲基苯之主要

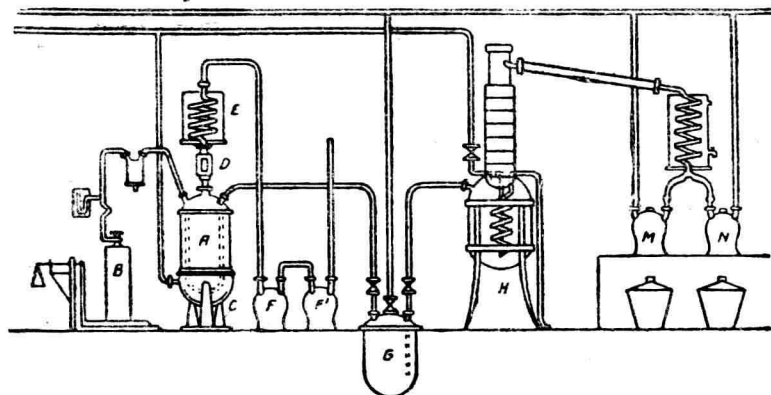
原料。

**實驗室製備** 在實驗室中，氯甲基苯可自氯與甲苯之作用製成。

在 250 cc. 之燒瓶中，置甲苯 100 g. 與五氯化磷 5g.，秤其總重。瓶口接一回流冷凝器，加熱至初沸。即迅速通入乾燥之氯。迨增加之重量，已達 35g.，乃停止通氯，此即謂已吸有一克原子之氯矣。是項吸收氯之作用，於日光下更速。

然後將其產物分餾之。最先餾出者，為未起變化之甲苯，其在 160—190°C. 之間者，則為氯甲基苯。乃續用分餾法而提淨之。

**工業製造** 工業上亦用甲苯與氯以製氯甲基苯。在內搪鉛層有蓋之鑄鐵大鍋(A)中(圖七)，先置甲苯，由銅匣(B)通入氯。該匣置台秤上，俾知通入氯之數量。是項混劑以鍋爐(C)發生之蒸汽以加熱，並自 D 放射強烈之光。上接回流冷凝器(E)，而與貯器 F 及 E' 相連接。迨氯化完畢，其產物則自 A 鍋流出，送入貯器 G 中。然後導入蒸餾器 H，而蒸餾之。最後將含有氯甲基苯之餾液，聚於貯器 M 及 N 中。



圖

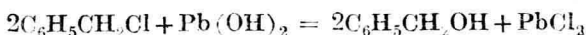
七

**物理性質與化學性質** 氯甲基苯爲無色液體，於 $-43.2^{\circ}\text{C}$ . 凝成固體〔Schneider〕。在尋常壓力下，沸於 $179^{\circ}\text{C}$ . 〔Perkin, J. Ch. Soc. 69, 1203(1896)〕。在 40 mm. 水銀柱時，沸於 $89.9^{\circ}\text{C}$ . 在 $20^{\circ}\text{C}$ . 時，比重爲 1.113，其蒸汽之比重爲 4.4。

氯甲基苯對於水，似尚安定，惟與過量之水，煮沸較久，則分解成苯醇及鹽酸：

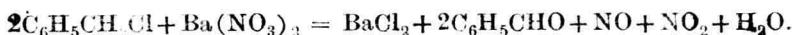


若將氯甲基苯與 10 份水及 3 份新製之一氧化鉛沉澱，同熱二小時，則亦可得苯醇，如下式 (Lauth, Ann. 143, 81(1867)):



氯甲基苯之蒸汽通過灼紅之鉑絲，則成對稱之二苯乙稀 (Stilben,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$ ) 及鹽酸〔Lob, Ber. 36, 3060(1903)〕。

微弱之氧化劑，如硝酸鈣，硝酸鋇等，對於氯甲基苯之作用，則依下式而成苯甲醛：



若用強烈之氧化劑，如鉻酸混液，處理之，則得苯甲酸。

氯甲基苯與發烟硝酸之作用，可使苯核上連一硝基，而生成隣硝基氯甲基苯，其催化性能殊強。

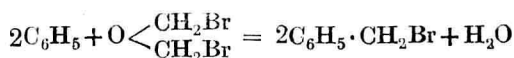
氯甲基苯與氨之醇液，作用時生成一苄，二苄及三苄胺 (Mono-, Di- u. Tribenzylamin)。若於冷時，以氰化鉀之醇液處理之，則得氰甲基苯 (Benzyleyanid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CN}$ )〔Cannizzaro, Ann. 96, 247(1855)〕。

氯甲基苯對於鐵，鋅，銅之腐蝕性甚強，且與此類金屬接觸後，每易使之聚合。

不可耐界爲 85 mg/M<sup>3</sup>. [Flury].

**2. 溴甲基苯** (Benzylbromid), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Br (分子量 = 171.01)

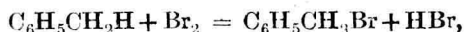
德軍於 1915 年三月，應用溴甲基苯以作戰劑，後因原料(甲苯)缺乏及價值過昂，故使用之期甚暫。又因戰事後期，另有刺激性較強之毒劑製成，遂至棄而不用。溴甲基苯可自苄醇與溴化氫之作用 [Kékulé, Ann. 137, 190 (1866)], 或溴與甲苯之作用 [Beilstein, Ann. 143, 369 (1867); Schramm, Ber. 18, 608 (1885)] 製成。現則俱依 Stephen [Stephen u. Short, J. Ch. Soc. 117, 510 (1920)] 之方法，將二溴二甲醚 (Dibromdimethyläther) 以苯處理而成：



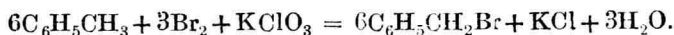
**實驗室製備** 尋常多用 Schramm 之方法，以溴與甲苯製造之。

取一 250 ccm. 之乾燥燒瓶，上接滴漏斗及回流冷凝器，中置甲苯 50 g. 該瓶曝於太陽光下，自滴漏斗徐徐滴入 75 g. 之溴，隨時搖動。瓶中液質始呈紅棕色，繼因作用進行而重行清澈。迨溴液加畢，即進行分餾。集取其沸於 190—205°C. 之部分，而重行分餾之。

**工業製造** 溴甲基苯之工業製造與實驗室製備法同，亦用溴與甲苯。惟因反應時，半數之溴生成溴化氫：



故於反應液中加以氯酸鉀，使與溴化氫作用，而析出游離之溴，乃得重與甲苯相作用。

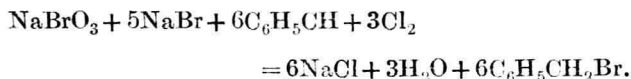


爲免除溴之損失計，亦可先將溴液以氫氧化鈉處理之：





然後於溴化鈉、溴酸鈉及甲苯之混合物中，通入均勻之氯氣流(Libermann, loc. cit.)，則有下列之反應發生：



**物理性質與化學性質** 溴甲基苯為強折光性之澄清液體，具芳香臭味。在常壓下，沸於 198—199°C。在 80 mm. 時，沸於 127°C，於 -3.9°C. 凝成固體。

在 16°C. 時，比重為 1.438，其蒸汽之比重為 5.8。在 20°C. 時之揮發度為 2440 mg./M<sup>3</sup>(Müller)。

溴甲基苯不溶於水，易溶於普通有機溶劑中。

與氯甲基苯相似，亦不易被水分解。若將溴甲基苯與水之混劑，沸煮甚久(30 小時)，則亦能使之分解成溴化氫及苯醇。

溴甲基苯與鐵相接觸，則分解甚易。故於裝實砲彈時，須用鉛質之貯器。

溴甲基苯以乙酸銀之醇溶液處理之，則迅即析出溴化銀之沉澱，於低溫度時亦然(Kékulé)。

大戰時，曾應用溴甲基苯、葎藤子油、乙醇、硫代硫酸鈉與甘油之混合劑[S. D. Stackelberg, Le peril chimique et la croix violette. Lausanne 1929]。

其最低之刺激濃度為 4 mg./M<sup>3</sup>；不可耐界為 60 mg./M<sup>3</sup>；致死積為 6000。

3. 碘甲基苯 (Benzyljodid) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>I (分子量 = 218.01)

依據 Cannizzaro [Gmelins Handb. 638] 之方法，碘甲基苯可自碘化磷與苯醇之作用製成，或自碘化鉀與氯甲基苯或溴甲基苯反應而得。為著名之催淚毒劑。

據云法軍於 1915 年三月，首先運用碘甲基苯作為戰劑。

**實驗室製備** [Meyer, Ber. 10, 311 (1877); Kumpf, Ann. 224, 126 (1884)] 在一裝有回流冷凝器之 250—300 ccm. 燒瓶中，置 95% 乙醇 150 ccm., 溴甲基苯 20 g. 與碘化鉀 25 g. 於水浴上加熱至 50—60° C. 隨時搖動。半小時後，將其產物與 150 ccm. 之水，一同搖盪，則有油液分出。以水洗淨，置冷劑中使之結晶。然後集取其結晶，而自乙醇中重行結出，乃得純淨之碘甲基苯。

**物理性質與化學性質** 碘甲基苯為無色結晶，熔於 24.41°C.，其液態在 25°C. 時之比重為 1.7735，沸於 226°C.，同時分解 [Lieben, Jahresb. ü. d. Fortschr. d. Ch. (1869) S. 425] 其蒸汽之比重為 7.5。不溶於水，易溶於乙醇，醚，及苯中。略溶於二硫化碳中 [Kumpf]。其揮發度為 1200 mg/M<sup>3</sup>。

將碘甲基苯之結晶徐徐加熱，則分解開始時，其色變紅與乙酸銀及乙酸之作用，生成碘化銀及乙酸苯甲酯 [Lieben]。

碘甲基苯與叔胺 (tertiäre Amine) 作用甚易，生成相當之季銨碘化物 (Quaternäre Ammoniumjodid) [Vedekind, Ann. 318, 92 (1901)]。

碘甲基苯對於眼之刺激甚強。其最低之刺激濃度為 2 mg/M<sup>3</sup> [Müller]。不可耐界約 25—35 mg/M<sup>3</sup>；致死積為 3000。

4. 磷硝基·氯甲基苯 (Orthonitrobenzylchlorid)  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{matrix}$  (分

子量 = 171.55)

Abelli [Gazz. Ch. Ital. 13, 97 (1883)] 於 1883 年，將濃硝酸注入氯甲基苯中，而製得該劑及其間位化合物(Metaverbindung)。依據 Häussermann 與 Beek [Ber. 25, 2445 (1892)] 之方法，於 130—140°C. 使氯與二份磷硝基·甲苯及一份硫之混劑相作用，亦可製得此物。

大戰時，法人根據 Lindemann 之方法，應用該物與其對位化合物之混劑，名曰“Cedenite。”

**物理性質與化學性質** 鄰硝基·氯甲基苯之熔點為 48—49°C. 其結晶可自 Ligroin 中結出而提淨之。其蒸汽之比重為 5.9。不溶於水，易溶於苯，與溫熱之醚及醇中。

與碘化鉀作用，易成磷硝基·碘甲基苯 [Kumpf, Ann. 224, 103 (1884)]。與氰化鉀之醇液作用，則得磷硝基·氰甲基苯 [Bamberger, Ber. 19, 2635 (1886)]。與高錳酸鉀作用，則被氧化而成磷硝基·苯甲酸。

其最低之刺激濃度為 18 mg/M<sup>3</sup>[Lindemann.]。

### 芳香族酯之分析

**試探法** 芳香族酯之定性分析，即以氫氧化鉀之醇液使其皂化，而用硝酸銀溶液檢定所生之氫鹵酸 [Weston, Carbon compounds, S. 21, New York (1921)]。

**氯甲基苯之試探法** 將氯甲基苯與硝酸鉛溶液，同置裝有回流冷凝器之燒瓶中，加熱之，則產生具特殊氣味之苯甲醚，故易於識辨 [Weston, l. c.]。

另一試探法，爲 Lob [Ber. 36, 3060 (1903)] 所定。即將氣體試樣通過灼紅之鉑絲，然後以硝酸銀測定其生成之鹽酸。

**溴甲基苯之試探法** 根據 Kékulé [Ann. 37, 191 (1866)] 之方法，將溴甲基苯於冷時以乙酸銀溶液處理之，則迅即析出溴化銀之黃色沉澱。

**定量測定** 芳香族酯定量分析之方法，即利用上述定性分析法中之各項反應。

**氯甲基苯之測定** 應用 Schulze [Ber. 17, 1675 (1884)] 之方法以測定之。其法如下：在一接有回流冷凝器之小燒瓶中，準確稱入試樣 2 g. 乃加過量之硝酸銀飽和醇液，煮沸約五分鐘使沸。迨反應完畢，將其沉澱集取於稱過之 Gooch 磁漏斗內，先以乙醇洗滌數次，繼用冷水（須加少量稀硝酸，使呈酸性），最後再以乙醇洗滌。乃將該漏斗微熱之，至紅熱即止，然後稱其重量。由是所得之重量，減去磁漏斗之原重，即可計算試樣中氯甲基苯之含量。

**溴甲基苯之測定** 溴甲基苯亦可用上述氯甲基苯之分析法測定之。惟 Van der Laan [Rec. Trav. Ch. Pays Bas 26, I, S. 54] 之方法，較爲實用。其法將試樣以過量之硝酸銀溶液使之分解，然後用硫氰化鉀 [Volhard 方法] 滴定其剩餘之硝酸銀。

**碘甲基苯之測定** 碘甲基苯定量測定之方法如下：

於一小燒瓶中，稱入碘甲基苯 2 g.，加 20% 碳酸鉀之醇液 50 ccm.，瓶上接回流冷凝器，煮沸約一小時。迨皂化完畢，冷卻後，傾入 500 ccm. 之量瓶中，加水至其刻度。取出是項溶液 100 ccm. 置蒸餾瓶中，加硫酸銨鐵  $[\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)]$  10 g. 及適量之硫酸，使呈酸性，

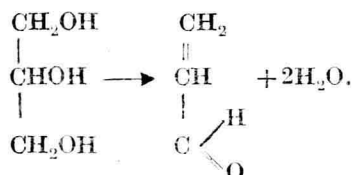
而用水汽蒸餾法蒸餾之。是項處理，因三價鐵還原為二價鐵，則析出游離之碘質，乃以 5% 碘化鉀之溶液吸收之。蒸餾完畢，將碘化鉀溶液中吸收之碘，以 0.1 N. 硫代硫酸鈉溶液測定之，由是即可計算試樣中碘甲基苯之含量。

## 第六章 丙烯醛 (Acrolein)



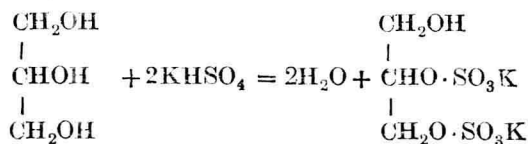
Redtenbacher [Ann. 47, 114(1843)] 於 1843 年製得丙烯醛。法人於 1916 年因 Le Pape 之提議，首先用作戰劑(故亦以“Papite”名之)，惟因丙烯醛聚合之趨勢甚強，而其產物又無刺激性質，故為用不廣。

尋常均由甘油製成，因甘油去二分子之水，即為丙烯醛。

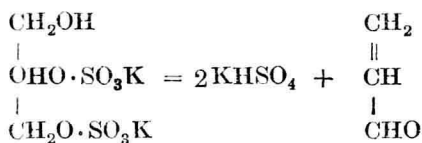


吸水劑如磷酸，礬酸，硫酸氫鉀等，均可應用。惟用此種吸水劑製備之丙烯醛，不甚滿意，且其產量又低，最高不過理論值之 30-40%。據 Moureu [C. R. 169, 621, 705, 885, 1068, (1919); Bull. Soc. Chim. 27, 297(1920)] 之研究，察知若用 5 份硫酸氫鉀及 1 份硫酸鉀或無水碳酸鈉為吸水劑，則其產量可以大增。

酸式鹽對於甘油之作用，迄今猶未明晰，據最新之假說，則謂先成甘油之硫酸鹽：



加熱分解而得酸式硫酸鉀及丙烯醛：



實驗室製備 [Nekrassow, l. c.] 取 1000 ccm. 之燒瓶 A, 瓶口裝一滴漏斗(圖八), 及一玻璃管, 以與容積相等之燒瓶 B 相連。第二瓶

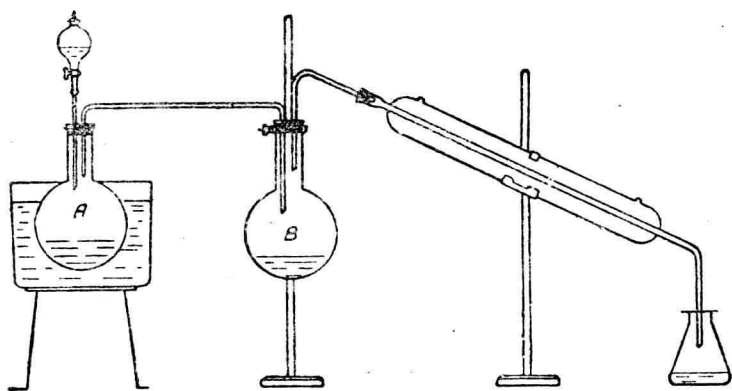


圖 八

上則接一冷凝器, 第一瓶中裝甘油 100 g., 硫酸氫鉀 80 g. 及無水硫酸鈉 20 g. 置油浴上加熱至 160-180°C. 生成之產物——水 丙烯醛等——經過燒瓶 B, 內置苯二酚 (Hydrochinon) 1 g. 當丙烯醛開始餾出時, 再加甘油 180 g., 自滴漏斗徐徐滴入 A 瓶中, 繼續加熱四五小

時，最後熱至  $250^{\circ}\text{C}$ ，在 B 瓶中凝聚之液體，分爲二層，其下層爲丙烯醛在水中之溶液，上層爲水在丙烯醛中之溶液。分出其上層，以碳酸鈉溶液洗淨，置氯化鈣上乾燥而蒸餾之，由是所得之產物尚純潔，惟約含  $0.1-0.2\text{ g}$  之苯二酚，此物能使丙烯醛之聚合作用極爲徐緩。

**工業製造** 丙烯醛之工業製造，用圓筒形之鐵鍋，直徑約  $30\text{ cm}$ ，上裝攪拌器及蓋。蓋上有三孔，可以自由開閉，第一孔爲裝入甘油之用，第二孔插一溫度計，第三孔則接冷凝器，而與在水浴上加熱之大玻璃鍋相連。玻璃鍋上亦插一溫度計，及冷凝器（器外繞以極冷之水）。

在鐵鍋中先置硫酸氫鉀  $2000\text{ g}$ ，及硫酸鉀  $400\text{ g}$ ，由第一孔流入  $28^{\circ}\text{Bé}$  之甘油  $600\text{ g}$ ，乃於水浴上同熱，迨鐵鍋之溫度已近  $100^{\circ}\text{C}$ ，則作用徐徐進行，而開始蒸出水及丙烯醛之混合蒸汽。第一冷凝器及玻璃大鍋之溫度，須慎爲較準，使該項混合物之溫度，在第二冷凝器中約爲  $70^{\circ}\text{C}$ 。在玻璃鍋中，水及沸點較高之產物，大部均可凝結，丙烯醛及餘氣，則在第二冷凝器中凝聚，而集於另一貯器中。

若鐵鍋中之甘油形將告罄，則自第一孔重行加入。其流入之速度，亦須調整，務使蒸餾工作之進行，不致中斷。

反應時之溫度，須保持在  $195^{\circ}\text{C}$  左右。

由是所得丙烯醛之粗製品，可用氯化鈣使乾，而重行蒸餾之，其產量約合理論值之  $60-65\%$  [Moureu]。

**物性理質與化學性質** 純丙烯醛爲明亮之液體，沸於  $52^{\circ}\text{C}$ ，凝固於  $-88^{\circ}\text{C}$ 。在  $15^{\circ}\text{C}$  時，比重爲  $0.86$ ，其蒸汽之比重爲  $19.4$ 。在  $20^{\circ}\text{C}$  時，其揮發度爲  $407,000\text{ mg}/\text{M}^3$ 。與水混和尙易，一份丙烯醛可溶於

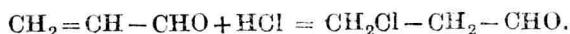


2-3 份水中 [Geuther, Ann. 112, 10 (1859)], 於多數有機溶劑中, 亦能溶解。

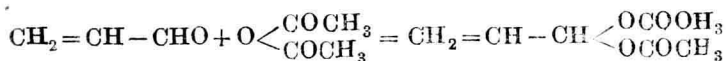
丙烯酸爲易於變化之物質, 顯示醛類之特性, 如聚合、氧化等。聚合後之產物, 爲無定形白色之固體, 不溶於水及醇中, 刺激性能完全消失, 名曰『聚合丙烯酸』(“Disacryl”)。因欲防止或延緩此項聚合作用, 而察知其所含之雜質, 卽有是項功效, 故尋常毋須將丙烯酸完全提淨。酚、苯二酚、苯甲酸等, 均爲優良之安定劑 (Stabilisator-en), 僅需該劑 1-2 %, 卽可阻止丙烯酸之聚合 [Moureu]。

丙烯酸之各種化學反應, 對於其分子構造之測定, 均甚重要。於還原時生成丙烯醇 (Allylalkohol) 或丙醛 (Propionaldehyd); 氧化時則成丙烯酸 (Acrylsäure)。尋常多用鋁汞齊 (Aluminiumamalgam) [Hamis u. Haga, Ann. 330, 226 (1904)] 使之還原, 或用空中之氧使之氧化。若用強烈之氧化劑, 則可使其分子繼續分解。如用硝酸, 則成乙二酸 (Oxalsäure) 或羥乙酸 (Glykolsäure); 用鉻酸混合劑, 則得甲酸及二氧化碳。

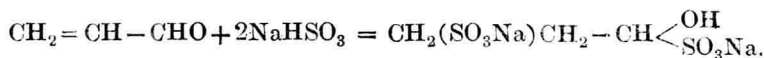
因其分子中有雙價鍵及醛團之存在, 故丙烯酸可生成二種不同之化合物, 以分別顯示雙價鍵及醛團中氧之作用。例如, 與鹵素或鹵化氫生成:



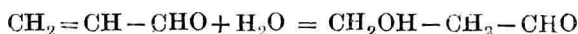
及與乙酸酐作用而成:



其與硫酸氫鈉之作用，則同時顯示不飽和及醛團之存在〔M. Müller, Ber. 6, 1445(1873)〕:



於100 C.時丙烯醛亦能與水作用，而生成羥基丙醛:



鹼類可使丙烯醛之聚合加速。

最低之刺激濃度為7 mg./M<sup>3</sup>; 不可耐界為50 mg./M<sup>3</sup>; 致死積為2000。

**試探法 Levin 氏反應**〔Ber. 32, 3388(1899)〕 丙烯醛以亞硝基鐵氰化鈉 (Nitroprussidnatrium, Na<sub>2</sub>NOFe(CN)<sub>5</sub>) 在吡啶中之溶液處理之，呈顯著之藍色，加入氫溶液，則變紫色，加入磺酸，則變棕色。此項色素之變化，若將反應劑曝於空氣中，亦可用以偵察其蒸汽之存在。其敏感度為一升空氣中含丙烯醛0.025 mg.〔Grodsovsky, Analis Vosduka, S. 206. Moskau(1931)〕。

二甲胺亦可用以代替吡啶，惟其作用之敏感度較遜。

**Nierenstein 氏反應**〔Collegium, 1905, S. 158; Ch. Zentr. 1905, II, S. 169〕 間苯三酚(Phloroglucin)之溶液與丙烯醛相遇亦能變色。其法於試液中加入2-3 ccm. 0.5%間苯三酚之溶液，及5-10滴鹼液，立即煮沸。如有丙烯醛之存在則現藍綠色。

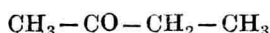
**對硝基苯肼之反應**〔H. Behrens, Chem. Ztg. 27, 1105(1903)〕 應用氫氰化對硝基苯肼(Paranitrophenylhydrazinchlorhydrat)之水溶液，先加乙酸數滴，使成無色。若與丙烯醛相遇，則生成橘黃色星形之小結晶，可於顯微鏡下檢定之。

## 第七章 含鹵酮 (Halogenierte Ketone)

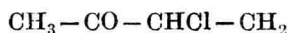
### A. 脂肪族

酮類之含鹵衍生物，用作軍用毒劑者，較爲重要。

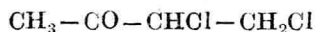
尋常製備之法，即將各酮直接鹵化而成。酮分子中鹵原子之代入，均依下述一定之原則：“第一個鹵原子，必先取代含氫較少之烷基——即第二或第三烷基團 (sekundären oder tertiären Alkylgruppe) ——中之氫原子，而第二個鹵原子，代入另一烷基中。”例如，丁酮 (Methyläthylketon)



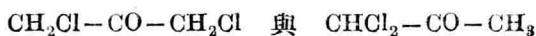
氯化後，先成 3-氯丁酮〔2〕(Methyl- $\alpha$ -chloräthylketon)。



繼續氯化，則得，3,4-二氯丁酮〔2〕(Methy- $\alpha, \beta$ -dichloräthylketon)，



此種化合物之分子中，第二個鹵原子之代入，每因鹵素部位之不同，對於其性能上之影響亦各異。吾人素知，對稱之二鹵酮較不對稱者，比重爲大，沸點較高，毒性亦強。例如，丙酮於氯化時，先成氯丙酮 ( $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CO}-\text{CH}_3$ )，繼續氯化，則得對稱與不對稱之二氯衍生物之混劑。

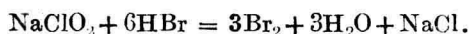


由此二種化合物之研究 [T. Posner u. K. Rohde, Ber. 42, 3233 (1909)], 乃察知該對稱衍生物 (比重 = 1.383, 沸點 = 171°C.) 之毒性較不對稱者 (比重 = 1.236, 沸點 = 120°C.) 強烈甚多, 且有侵蝕皮膚之作用 [Lindemann, Toksykologya chem. strodkow bojowych, S. 381, Warschau (1925)]。

以直接鹵化法製造含鹵酮, 則僅有所用鹵素之半數, 在作用時, 代入酮之分子, 而另一半生成鹵化氫, 如



因欲免除是項鹵素之損失, 尤於工業製造溴或碘之衍生物時, 更屬重要。故於其反應物中加入氧化劑 (常用者為氯酸鈉), 使與鹵化氫相作用, 則析出之鹵素, 可重行利用之。



脂肪族之含鹵酮, 多為不甚安定之化合物, 於貯藏時宜加氧化鐵以防止其分解。因其分子中有羰基 (Carbonylgruppe) 之存在, 故與亞硫酸氫鈉生成一定結晶形之加成物。是項性質在實際上頗屬有用, 蓋可藉以與其他反應產物分離故也。

含鹵酮於生理上為強烈之催淚劑, 其刺激性以碘之衍生物為最強, 含溴者次之, 含氯者更次之。

#### 1. 氯丙酮 $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{COCH}_3$ (分子量 = 92.5)

1859年 Riche [Ann. 112, 321 (1859)] 於鹽酸及丙酮之混劑電解時, 製得氯丙酮。法人於大戰時 (1914—1915), 因溴質缺乏, 以此作替代溴丙酮之用。

實驗室製備 [P. Fritsch, Ber. 26, 597 (1893)] 氯丙酮即以氯

與丙酮直接作用而成。

在一廣口燒瓶中，置丙酮 80 g，及塊狀碳酸鈣 20 g，用以中和反應時生成之鹽酸。瓶口配三孔塞，其一裝回流冷凝器，其二插一滴漏斗，其三插一玻管，與氯氣鋼匣連接，為通入氯之用。先將氯通入，並自滴漏斗注入 10-40 cc. 之水。置水浴上熱至 60°C 左右。迨瓶中碳酸鈣用罄，停止氯之通入，靜置過夜，待其液體分為二層。乃將上層液分出，而分餾之。

**物理性質與化學性質** 氯丙酮為明亮之液體，沸於 190°C，微溶於水，易溶於醇，醚，三氯甲烷及其他有機溶劑中。在 16°C 時比重為 1.162。蒸汽之比重為 3.2。其揮發度尚小，在 20°C 時為 61,000 mg/M<sup>3</sup> [Liebermann]。

氯丙酮之蒸汽通過灼熱至 450°C 之管，則成丙酮，乙醛及丁烯醛 (Crotonaldehyd,  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$ ) [Nef, Chem. 335, 278 (1904)]。

氯丙酮與水並無作用 [Linnemann, Ann. 134, 171 (1865)]，惟其高級氯化物，即於低溫度亦能放出氯。在低溫度時，與溴亦無作用，若熱至 100°C 左右，則作用甚劇，生成三溴氯丙酮 [Cloeze, Ann. Chim. Phys. (6) 9, 207 (1886)]。碳酸鉀可使氯丙酮分解，而成氯化鉀，及紅棕色尚未明悉之產物 [Mulder, Ber. 5, 1009 (1872)]。

氯丙酮與其他化合物之作用，亦饒興味。例如與氨氣作用成氨基丙酮；與初生氫 (由鋅與乙酸製備) 成丙酮；及與潮溼之氧化銀，則氧化而成羧乙酸，甲酸，及乙酸。與亞硫酸氫鈉作用，則析出針形之結晶，所謂加成物之生成，或即指此 [Nekrassow, l. c.]。

氯丙酮與鐵接觸，頗易分解，故不能直接裝入彈中。

最低之刺激濃度為  $18 \text{ mg/M}^3$ ，不可耐界為  $100 \text{ mg/M}^3$ ，致死積為 3000。

## 2. 溴丙酮, $\text{BrCH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3$ (分子量 = 136.5)

1863 年 Linnemann [Ann. 125, 307 (1863)] 製得溴丙酮，因其具有強性催淚之作用，德人於 1915 年，曾利用之以作砲彈及手榴彈之裝填料。

**實驗室製備** 溴丙酮亦可用氯丙酮之製法，直接自溴與丙酮之作用製成。

在裝有回流冷凝器，滴漏斗，及溫度計之燒瓶 (250 - 300 cc) 中，裝入丙酮 30 g，冰乙酸 30 g，及水 120 cc。置水浴上熱至  $70 \text{ C}$  左右 (圖九)，乃自滴漏斗滴入溴 91 g，同時將瓶直接曝於 750 W 之電燈光下。俟其液體完全無色，注入清水 60 cc。冷卻後。傾入碳酸鈉之飽和溶液中。分出其油液，使之乾燥，於真空中蒸餾之。

實驗室中，溴丙酮亦可用下法製備：將溶於丙酮中之溴溶液，加溴酸鈉及硫酸之水溶液，

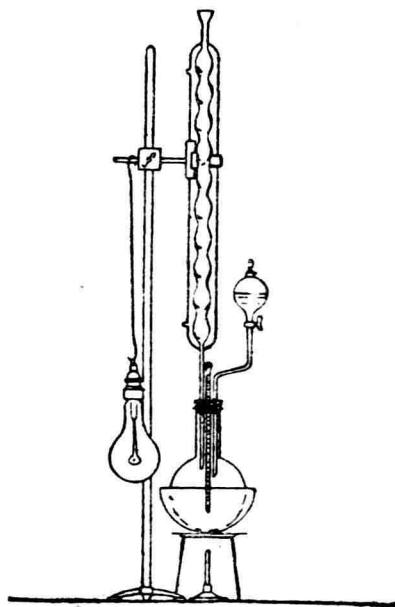
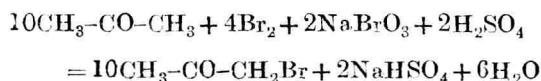
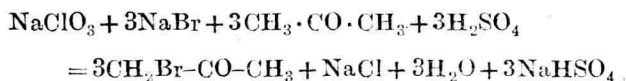


圖 九

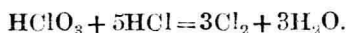
使於 30—35°C 時發生作用〔A. Chrazaszczewska u. W. Sobieranski, Roczniki Chemij, 7, 79 (1927)〕, 其反應式爲:



**工業製造 法國方法** 法國因溴質缺乏, 大戰時多用下法製造, 即將丙酮以溴化鈉及氯酸鈉與硫酸處理之, 但亦有用丙酮與溴之直接作用製造者。其反應式爲:



應用此法製造, 其生成之酸液——鹽酸, 則與氯酸鈉作用而析出游離之氯:



故同時可使丙酮氯化, 其結果製成者爲溴丙酮與氯丙酮之混劑。

**德國方法**〔Norris, J. Ind. Eng. Ch. 11, 828(1919)〕 德國製造溴丙酮之法, 於丙酮中加氯酸鈉或氯酸鉀之水溶液, 然後加入適量之溴。

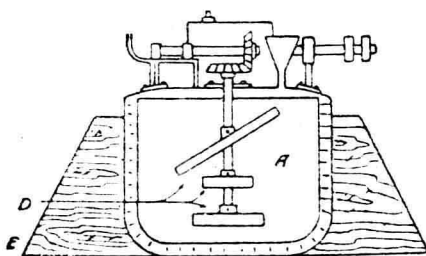


圖 一 〇

此項反應在裝於木框 E 內之鐵鍋 A (圖十) 中進行, 其溶積約 4—5 M<sup>3</sup>, 內置大小適合之玻璃器, 及攪動器 D。

鍋中先置氯酸鈉之水溶液, 後加丙酮, 然後徐徐注入溴液, 隨時攪動, 並保持其溫

度於 30—40°C. 之間。反應完畢後，將油液分出，傾入另一鐵製貯器中，器內先置氧化鎂，為中和過量酸質之用。

因欲測定所得產物中溴丙酮之數量，乃將產物之一部，以氫化鈣使之乾燥，而蒸餾之。如沸點低於 136°C. 之部分達 10% 之多，則其產物須重行溴化；若不及 10%，即可認為滿意。而將產物注入鎂製貯器中，並加氧化鎂（每一千份溴丙酮加一份氧化鎂），藉以中和貯藏時徐徐生成之氫溴酸。

**物理性質與化學性質** 純淨之溴丙酮為無色液體，具刺激之臭，在 8 mm 水銀柱時，沸於 31.4°C. 在尋常壓力下沸於 136°C.，同時一部分分解成溴化氫及一不易溶於水與醇中之膠狀沉澱。在不透光之密閉器中貯藏時，亦能徐徐變成黃色 [Emmerling-Wagner, Ann. 204, 29 (1880)]。故其工業製品，常呈黃色或棕色。

溴丙酮冷至極低之溫度，凝成固體，其熔點為 -54°C.，在 0°C 時溴丙酮之比重為 1.631，蒸汽之比重為 4.75。在 20°C 時，其揮發度為 75,000 mg/M<sup>3</sup> [Müller]。

溴丙酮微溶於水，易溶於乙醇丙酮及其他有機溶劑中 [Emmerling Wagner, loc. cit.]。溴丙酮為不安定之化合物，即純淨者亦然，常因熱及光之影響而發生效合作用，若加安定劑，則可阻止聚合之進行。故大戰時，均加少量氧化鎂，俾使其分解延緩至數月之久 [Meyer]。

溴丙酮用水汽蒸餾時，其餾出物之一部分並未變化；而另有一部份已分解成含溴較少之油狀產物，同時餾出之水，亦呈棕色。

溴丙酮與多種化合物作用甚易，例如與亞硫酸氫鈉，生成結晶產物，其分子式為 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>BrSN<sub>2</sub>。若將乾燥之氫，通入溴丙酮之醚溶液



中，則析出針形結晶，似為生成之加成物〔Sokolowsky, Ber. 9, 1687, (1876)〕。

氫氰酸與溴丙酮在冷時(約 $0^{\circ}\text{C}$ .)之作用〔A. Chrzaszczewska u. W. Sobieranski, loc. cit.〕，生成溴丙酮之氰脲化物(cyanhydrin)，為無色液體，在5 mm. 水銀柱壓力下，沸於 $94.5^{\circ}\text{C}$ 。在 $13^{\circ}\text{C}$ .時，比重為1.584。可溶於水，醇及醚中，

溴丙酮之溴原子，易自分子中析出，而代入其他原子或原子團。例如，以氫氧化鉀之醇液處理時，生成溴化鉀及丙酮(Propanketon)與碘化鈉作用，則得碘丙酮，為一強烈之催淚劑。惟因價值過昂，在軍用毒劑中，當屬次要。

溴丙酮能與鐵化合，與鉛則否，故存貯時可用塗鉛之貯器。

空氣中密佈之溴丙酮蒸汽，可噴洒特配之藥劑〔(含硫鉀(Schwefelleber) 240 g, 肥皂水 170 ccm. 與水 10 升之混合液)〕以消滅之。

最低之刺激濃度為 $1\text{ mg}/\text{M}^3$ ，不可耐界為 $10\text{ mg}/\text{M}^3$ ，致死積為4000〔Müller〕。

大戰期內，法人所用之“Marstonite,”即為溴丙酮與氯丙酮(80:20)之混劑。是項混劑之應用，實因製造法使然，即因事實上氯酸鈉與溴化鈉在酸性液中之作用，同時可以生成溴與氯故也。

3 1-溴丁酮〔2〕(Brommethyläthylketon),  $\text{BrCH}_2\text{-CO-C}_2\text{H}_5$  (分子量=151)。

該劑曾用作溴丙酮之替代品，蓋因大戰時丙酮須充炸藥工業之用，故難以兼造溴丙酮矣。

丁酮為是劑製造之原料；乃戰時丙酮工業之副產物，常有多量囤

積待用。其一鹵衍生物具有之毒性與溴丙酮頗相似，故大戰時法軍及德軍皆用之。

製備 實驗室中及工業上 1-溴丁酮(2)之製備，即用上述溴丙酮之製法，自含溴化鈉及氫酸鈉之丁酮溴化而得，頗為簡易。用此法製造者，其產物並非純淨之 1-溴丁酮(2)，而為該劑及其異構物——3-溴丁酮(2) (Methyl-*a*-bromäthylketon——之混合物 [L. v. Reymenant, Bull. Acad. Roy. Belg. 1900. S. 724])。

物理性質與化學性質 1-溴丁酮(2) 為無色或微黃色之液體，於尋常壓力下沸於 145-146°C，同時分解。其比重為 1.43。不溶於水。曝光後變化甚速。

該劑與水不起分解作用，以大體言，其性質與溴丙酮相似。被活性碳吸收亦甚易。以 1-溴丁酮(2) 佈毒之空氣，與用溴丙酮者同；亦用含鹼鉀及肥皂之水液，澆洒而消滅之。

1-溴丁酮(2) 刺激眼部甚強。不可耐界為 11 mg/M<sup>3</sup> [Fries]。最低之刺激濃度為 1.6 mg/M<sup>3</sup> [Müller]。致死積為 6000。

## B. 芳香族

芳香族之含鹵酮，與脂肪族之含鹵酮相似，可由鹵素與相當之酮作用而成。亦有用 Friedel-Crafts 之綜合法，自含鹵脂肪酸與芳香族烴及無水三氯化鋁之作用製成者。

此類毒劑用直接鹵化法製造時，須依一定之規律，而使鹵素僅與側鏈起作用。因鹵素在苯核上之化合物，其催淚刺激性甚弱。

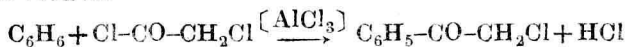
職是之故，務須依照 Graebe [Ber. 4, 35 (1871)] 與 Staedel [Ber.

10, 1830(1877))之方法,於酮之沸點使其鹵化;或依Gautier[Ann. Chim. Phys. 14, 377(1888)]與Hunnius[Ber. 10, 2006(1877)]之方法,加入特殊之反應劑,如二硫化碳,乙酸或四氯化碳[Ward, J. Ch. Soc. 123, 2207(1923)],則鹵素自行代入側鏈中。

芳香族之含鹵酮均為安定化合物,似與脂肪族之含鹵酮不同,又有互異之點,即前者之分子中雖亦有磺基存在,但不能與酸式亞硫酸鹽生成加成物[Nekrassow, loc. cit.]. 惟該二族溴衍生物之催淚刺激性,均較相當之氯衍生物為強,是為該二族相似之性能。

自軍用毒劑之化學立場言,此類化合物頗饒興味。蓋芳香族含鹵酮之催淚刺激性,較相當之脂肪族含鹵酮為強。例如苯氯乙酮對於眼睛之刺激,較丙酮之氯或溴化物均強。因知物質之催淚性能,不僅恃鹵素之影響,而與分子之他部分亦頗有關係。此項事實,以經濟利益言,於軍用毒劑中尤為不可忽視者也。

1. 苯氯乙酮 (Chloracetophenon),  $C_6H_5COCH_2Cl$  (分子量 = 154.5) Graebe 於 1871 年[Ber. 4, 35(1871)]自苯乙酮與氯製成苯氯乙酮。俟後 Friedel 與 Crafts[Ann. Chim. Phys. 6, I, 570(1884)]於 1884 年,自氯化氯乙醯 (Chloracetylchlorid) 與苯及三氯化鋁之作用,亦得是物:



該劑具有強烈之催淚刺激性,故大戰時(1918) Edgewood 工廠曾加研究,並察知堪供軍用。雖其沸點較高,但事實上仍不失為作用最強之填充。

實驗室製備 該劑可依 Korten 與 Scholl [Ber. 34, 1902(1901)]

之方法，自氯與苯乙酮製成。

在一燒瓶中，置苯乙酮 20g. 及乙酸 100g., 配一兩孔塞，一插通氣之管，一裝空氣冷凝器。搖動之，使苯乙酮完全溶解，然後秤其重量。乃通入劇烈之氯氣流，至吸有相當之氯量始止。

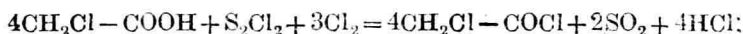
將其產物於尋常溫度靜置若干時間，使液體完全無色。然後浸入冰水中搖動之，則苯氯乙酮析成迅即凝固之油液。分出其結晶，而自稀醇液中重行結晶。

**工業製造** 苯氯乙酮之工廠製法，以乙酸為製造原料，其工作程序可分為下列三步：

(1) 氯乙酸之製造，



(2) 氯乙酸繼續氯化而成氯化氯乙醯，



(3) 氯化氯乙醯與苯相化合，



**製造情形** 用一內壁塗鉛之鍋，接蒸餾柱 (Rektifizierkolonne) 上置溫度計，並與吸收塔接連。塔中盛軟木片，為吸收鹽酸之用，鍋中先置冰乙酸，熱至約 98°C，徐徐通入適量之乾燥氯氣流。

由是製得之氯乙酸，無須提淨，導至另一同樣之鍋中。加入二氯化二硫，熱至 45°C，然後通入氯，使之完全氯化，其產物送至第三鍋中，分餾之，俾將氯化氯乙醯與其他化合物（如一氯化二硫及過剩之氯乙酸等）分離。

另於搪磁鍋中置計算量之苯及三氯化鋁，熱至 25°C，徐徐加入少

量之氯化氯乙醚，隨時攪動。加畢後，於 60—70°C. 加熱二小時。沖入冷水，則含有苯氯乙酮之液層自行析出，蒸餾之，使苯去淨。然後用水汽蒸餾法，將苯氯乙酮提煉潔淨。

**物理性質與化學性質** 苯氯乙酮為無色或微黃色之結晶，熔於 58—59°C. [Staedel, Ber. 10, 1830(1877)]。

在尋常壓力下沸於 244—245°C, 可以蒸餾而不致分解。其在各溫度時之比重如下：

溫度 °C.	比重
0	1.334
15	1.324
25	1.313
55	1.263

苯氯乙酮之汽壓，在尋常溫度時甚低，其與溫度之關係如下：

溫度 °C.	汽壓 mm Hg.
0	0.017
15	0.0078
25	0.0198
35	0.0473
55	0.158

在 20°C. 時揮發度為 105 mg/M<sup>3</sup> [Müller]。

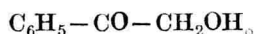
比熱為 0.264, 蒸發熱為 89 卡。

苯氯乙酮可溶於醇，苯 (40% 以重量計)，醚，二硫化碳，及大多數軍用毒劑中。例如在光氣內約溶 9.4% (以重量計)，又能溶解於氯化氯中 (100 g. 氯化氯可溶 63 g.)。微溶於四氯化鈦及四氯化矽，幾不

溶於水(1000 ccm. 水中僅溶 1 g.)。

爲散播苯氯乙酮於空中計，可利用其溶於易揮發溶劑中之溶液。最佳者莫如苯，或用四氯化碳。使用時，將苯氯乙酮之苯(或四氯化碳)溶液，噴散於空中，則溶劑自行揮發，而存留苯氯乙酮之細粒。

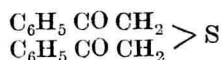
苯氯乙酮尚稱安定，與水同沸，亦不致水解。與空中水分相遇亦然。惟與發煙硫酸(含硫酸酐 60%)作用時，則完全分解。溫熱之碳酸鈉水溶液，可使之成無毒之物，



苯氯乙酮之苯溶液，可用氧化劑使之氧化。與氮作用，則成異吲啉(Isoidol)。與六次甲四胺則生成加成物〔Mannich-Hahn, Ber. 44 1542(1911)〕，其化學式爲



苯氯乙酮與溫熱(60°C)之硫化鈉作用〔A. Chrzaszczewska u. Chwalinski, Roczniki Chemiji 7, 67 (1927)〕，生成式苯乙酮硫(Dimethylphenylketonsulfid)，



爲無色針形結晶熔於 76.5—77.2°C。

苯氯乙酮對於鐵器，並無侵蝕作用。

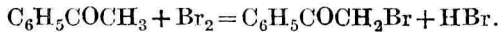
苯氯乙酮對於熱之抵抗力甚強，故可裝實砲彈，而無分解之虞。且對於爆炸劑亦不敏感。

Grasbe 曾示苯氯乙酮之蒸汽，對於眼睛之刺激性甚強。美國發表之報告，謂其最低之催淚刺激濃度爲 0.3 mg/M<sup>3</sup>。

不可耐界爲 4.5 mg/M<sup>3</sup>。致死積爲 4000。

## 2. 苯溴乙酮 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCH<sub>2</sub>Br (分子量=199)

Emmerling 與 Engler〔Ber. 4, 147(1871)〕自溴與苯乙酮製成苯溴乙酮，



製法 實驗室中，通常均由上述反應製成〔Möhlau, Ber. 15, 2465 (1882)〕。

燒瓶中置苯乙酮 25 g，乙酸 125 g，瓶口配一三孔塞，一接回流冷凝器，一插滴漏斗，另一與通二氧化碳之玻管相連。先自滴漏斗徐徐流入溴 30 g，隨時搖攪〔Ward, J. Ch. Soc. 123, 2207(1923)〕，同時通入二氧化碳，以驅出反應生成之溴化氫。迨 30 g 之溴已加畢，則續通二氧化碳約 5-10 分鐘，並靜置約一小時，然後置水浴上加熱，使二氧化碳去盡。是時瓶中液體須完全無色，乃傾至多量之水中，則大部分之苯溴乙酮，析成黃色之油。使之冷卻，約十二小時，則凝成結晶物，然後集取其結晶，並以乙醇提淨之。

**物理性質與化學性質** 苯溴乙酮爲斜方棱形結晶，熔於 50°C，在尋常壓力下，沸於 260°C，同時分解。在 12 mm 水銀柱壓力下，沸於 133—135°C，亦有一部分分解。不溶於水，溶於普通有機溶劑中（如醇，醚，苯等）。

沸水亦不能使之分解。與高錳酸鉀作用，則成苯甲酸〔Hunnius u. Engler, Ber, 11, 932(1818)〕，冷時與發煙硝酸作用，則得三硝基溴丙酮(Trinitrobromacetone)。

苯溴乙酮與氫氧化鉀溶液同置較久，則與當量之鹼相中和〔Astruc

u. Murco, C. R. 131, 944(1900)]. 在冷時以氨之醇液處理之, 亦得異吲噪(Isoindol)。

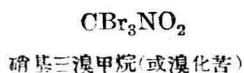
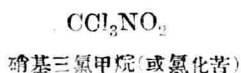


## 第八章 含鹵硝基化合物

(Halogenierte Nitroverbindungen)

物質分子中含有與二個氧原子結合之氮原子者，常能引起某種毒性。若分子中再行加入鹵素，則其毒作用更可增強，並能發生催淚刺激之性能。

大戰時曾用作軍用毒劑者，為硝基甲烷之三鹵衍生物：



戰後對於含鹵硝基化合物之研究，並注意甲烷之高級同系物之相當衍生物，察知僅有二硝基四氯乙烷 (Tetrachlordinitroäthan)，亦可供作軍用毒劑，因其催淚之性能，不特與氯化苦相等，抑且過之〔Biltz, Ber. 35, 1529 (1902); Argo u. James, J. Phys. Ch. 23, 578 (1919); Hunter, J. Ch. Soc. 125, 1480 (1924)〕。

現時亦有研究不飽硝基化合物之含鹵衍生物〔Wilkendorf, Ber. 57, 308 (1924); Schmidt u. Rutz, Ber. 61, 2142 (1928)〕，如硝基氯乙稀 (Chlornitroäthylen,  $\text{CH}_2=\text{CClNO}_2$ ) 及其類似物者。此類化合物，雖其催淚刺激性頗強，但不能作軍用毒劑之用；蓋因分子中有不飽和鍵之存在，必有聚合之傾向，而其聚合物又無催淚之性能。

1. 氯化苦 (Chlorpikrin),  $\text{CCl}_3\text{NO}_2$  (分子量 = 164.5)

氯化苦學名硝基三氯甲烷，迄今猶為軍用毒劑中最強烈者之一。是劑為 1818 年 Stenhouse (Ann. 66, 241 (1848)) 首先製成。是後因其具有惡臭，及對於眼睛及呼吸器官之刺激作用，咸不敢輕於製備，遂忽視之。直至大戰期間，始重行研究，而得大量用於毒氣戰中。其所以用作無上之戰劑者，實由製造簡便與成本輕微，使之然也。

俄軍於 1916 年初次用以裝實手榴彈，即將氯化苦先溶於二氯化硫醚中 (50% 溶液)。該劑至今猶多作殺蟲 (Schädlingbekämpfung) 之用 (G. Bertrand, C. R. 168, 742 (1919))。

氯化苦又名 Klop (德國通用) 或 Aquinite (法國通用)。

**實驗室製備** 氯化苦在實驗室中可依 Hoffmann [Ann. 139, 111 (1866)] 之方法製備之。

在一 5 升之燒瓶中，置漂白粉 550 g，加水一升，調成漿狀。另於玻璃缸中配製苦味酸鈉，即以苦味酸 50 g，氫氧化鈉 10 g，與水 250 cm<sup>3</sup> 混合成薄糊。乃將苦味酸鈉薄糊，徐徐傾入燒瓶中，同時攪勻。然後於瓶口接一冷凝器，以水汽蒸餾之，至油液全部餾出為止。

是項反應，頗為迅疾，約半小時已臻完畢。餾出之油液，可用分液漏斗與水分離，並加氯化鈣使之乾燥，而重行蒸餾。其產量約為理論值之 70%。

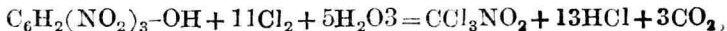
**工業製造** 大戰時用以製造氯化苦之各種方法，與上述 Hoffmann 之方法，大同小異。

在德國工廠中，用直徑 2-3 M，深 6-5 M 之大鍋，中置漂白粉漿，徐徐加入苦味酸，並保持其溫度於 80°C 左右。作用後之混合物，則用水蒸餾之，集聚其餾液於另一大鍋中，然後使與水分離。

美國則不用微溶於水之苦味酸，而用苦味酸鈣，其製造情形大致如下：

先調製漂白粉漿，用唧筒打至搪磁之直立鐵圓筒中，與苦味酸鈣相混和。苦味酸鈣則由苦味酸、水及過量之生石灰(氧化鈣)，於事先配合之。圓筒中之混劑，在尋常溫度下靜置約二小時，使發生反應。然後自筒底通入水蒸汽，則反應因溫度增高而加速。於 85°C. 時，即有氯化苦開始餾出。

根據 Orton 與 Pope (1918) 之研究，謂若將氯與苦味酸，或酚及萘酚之硝基化合物直接作用，亦可製得氯化苦：



是項反應，須在氫氧化鉀或鈉，或其碳酸鹽之醇溶液中進行，則使硝基衍生物易於溶解，而又可中和反應時生成之鹽酸。因鹽酸之積聚，能阻止苦味酸之氯化作用。此項反應，即在低溫度(0°C 至 5°C 之間)進行亦頗易。

最近羅馬化學家(Radulescu u. Secaraneu, Antigaz 1927, Nr. 6, S. 3.) 發表氯化苦製造之新方法，利用石油(Petroleum) 為製造之原料。其最主要之步驟可分為下列三部：

- a) 石油中所含烴類之硝化作用，
- b) 用漂白粉使生成之硝基化物進行氯化，
- c) 氯化苦之水汽蒸餾。

**物理性質與化學性質** 純淨之氯化苦，為無色而具強折光性之油狀液體，具特臭。其粗製品，則因雜質之存在，而呈黃色。

在尋常壓力下，沸於 112—113°C，在 40 mm. 水銀柱時，沸於 49°C

[Cossa, Gazz. Ch. It. 2, 181 (1872)]。於 $-69.2^{\circ}\text{C}$ ，凝成固體。氯化苦可以蒸餾，而不致分解。

氯化苦自 $0^{\circ}\text{C}$ 。至 $50^{\circ}\text{C}$ 。之比重如下：

溫度 $^{\circ}\text{C}$ 。	比重
0	1.6930
10	1.6755
20	1.6579
30	1.6403
40	1.6219
50	1.6037

在各溫度時之膨脹係數如下：

溫度 $^{\circ}\text{C}$ 。	膨脹係數
0	0.00102
10	0.00103
30	0.00103
50	0.00110

在 $15-35^{\circ}\text{C}$ 間之比熱，為0.235。蒸發熱為59卡。蒸汽之比重為5.69。氯化苦在各溫度之汽壓，可由下式計算之[Baxter u. Bezenberger, J. Am. Ch. Soc. 42, 1386 (1920)]：

$$\log p = 8.2424 - \frac{2045.2}{273+t}$$

茲將各溫度時之汽壓及相當之揮發度，列於下表[Krczil, Untersuchung u. Bewertung techn. Adsorptionsstoffe, Leipzig (1931)]：

溫度 $^{\circ}\text{C}$ 。	汽壓 mm.Hg.	揮發度 mg/M <sup>3</sup>	溫度 $^{\circ}\text{C}$ 。	汽壓 mm.Hg	揮發度 mg/M <sup>3</sup>
----------------------------	--------------	--------------------------	----------------------------	-------------	--------------------------

0	5.91	57400	25	23.81	—
10	10.87	104000	30	30.50	295000
15	14.12	136000	35	40.14	—
20	16.91	184000	50	80.7	748000

氯化苦在水中之溶解度甚小，根據 Thompson 與 Black (J. Ind. Eng. Ch. 12, 1066 (1920)) 稱述，其在 100 g 水中之溶解度如下：

溫度 °C	氯化苦 g.
0	0.22
10	0.19
20	0.17
30	0.15
40	0.14
75	0.11

水在氯化苦中之溶解度亦甚小，其在 100 g 氯化苦中所溶水之重量如下：

溫度 °C.	水 g.
32	0.1003
36	0.1185
48	0.1647
55	0.2265

此種事實上不可混和之性能，使氯化苦與水分離之手續，頗為簡易。若氯化苦並非不在特殊情形下施用者，如“N. C.”混劑(氯化苦 80% 與四氯化錫 20%)之類，固無須使之乾燥也。

氯化苦易溶於汽油，二硫化碳及乙醇中。在水浴上加熱，每一分乙醇可溶氯化苦 3.7 分。微溶於醚，在 11°C. 時，5 體積之醚，僅溶氯化苦 1.5 體積〔Cossa〕。

活性碳吸收氯化苦之能力頗強〔H. S. Harned, J. Am. Ch. Soc. 42, 372 (1920); Herbst, Bio. Ztschr. 115, 204(1921)〕。

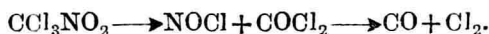
氯化苦似甚安定，遇水不起分解；與礦酸如鹽酸，硝酸，硫酸，不論加熱與否，均無作用。惟含 20% 酸酐之發煙硫酸，則可使之分解，而生成光氣及亞硝基硫酸 (Nitrosylschwefelsäure)〔Secareano, Bull. Soc. Chim. 41, 630(1927)〕。

Stenhouse, Cossa 等謂氯化苦可熱至 112°C, 使之蒸餾而不致分解。惟新近之研究〔I. A. Garden u. F. Fox, J. Ch. Soc. 115, 1188 (1919)〕，則示氯化苦於其沸點，有一部分依下式分解，而成光氣及氯化亞硝基：



若將氯化苦之蒸汽，通過灼紅之石英管，或磁管，則分解成氯及氧化氮；同時於管之較冷部分，又有六氯乙烷之黏附〔Stenhouse, Ann. 66, 244(1848)〕

根據 Piutti 等之研究〔A. Piutti-Mazza, Acc. Sc. Fisiehe e Mat. Napoli 32, 97(1926)〕，謂紫外線亦可使氯化苦分解，如下式：



氯化苦與還原劑之作用，生成各種不同之產物，須視還原劑之種類及還原時之環境而定。Raschig〔Ber. 18, 3326(1885)〕用鹽酸及氯化錫，而得氯化氫；Geisse〔Ann. 109, 284(1859)〕用乙酸及鐵屑，

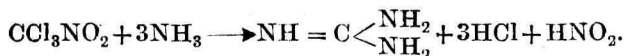
而得甲胺：



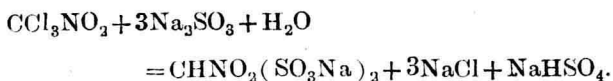
Frankland [ J. Ch. Soc. 115, 159(1919) ] 示知，若將少量之氯化苦，加於鐵屑與酸性水（清水加酸使呈酸性）之混合劑中，則其反應更佳。

氯化苦以氫氧化鉀或鈉之稀溶液處理之，並無作用。若用醇溶液，則漸行分解，而於若干時間後，析出氯化鉀或鈉之結晶。

氯化苦與氨之水溶液，亦無反應。若以氨氣通入，使之飽和，或用氨之醇液，則有作用發生，而成氯化銨及硝酸銨 [ Stenhouse ]。據 Hoffmann [ Ber. 1, 145(1868) ] 之研究，若將氯化苦與氨之醇液，同置密閉鍋中加熱至  $100^\circ\text{C}$ ，則得脲 (Guanidin)，如下式：

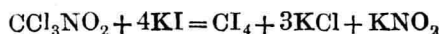


氯化苦與亞硫酸鉀或鈉之作用，生成硝基甲二磺酸 (Nitromethan disulfonsäure) 之鉀或鈉鹽 [ Rathke, Ann. 161, 152 (1872) ]，其反應式為：



是項反應，須加熱至  $90-100^\circ\text{C}$ ，方能發生。在醇溶液或水溶液中，均進行甚速，其反應產物——硝基甲二磺酸鈉——為圓片形之小結晶，微溶於冷水，易溶於熱水中。Rathke [ Ann. 161, 219(1873) ] 曾謂若反應時加熱過度，則其產物不復含有硝基，而為甲三磺酸鈉， $\text{CH}(\text{SO}_3\text{Na})_3$ 。

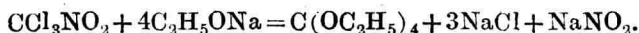
氯化苦以碘化鉀之醇液處理之〔G. D. Ssytschew, Journ. Chim. Promiscuennosti 7, 1168(1930)〕, 則依下式分解:



與溴化鉀之作用, 則得四溴化碳, 溴化苦, 硝基甲烷等。

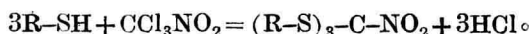
氟化鈉之水醇混合液, 與氯化苦之作用甚劇, 生成各種化合物: 如氟化鈉, 亞硝酸鈉, 碳酸鈉, 乙二酸鈉, 氯化氟等〔Basset, Jahresber. ü. d. Fortschr. d. Ch. (1866), S. 49; Nekrassow, loc. cit.〕。

在尋常溫度時, 氯化苦與乙醇鈉之作用, 生成亞硝酸鈉, 氯化鈉, 及碳酸四乙酯, 其反應式爲〔H. Basset, Ann. 122, 54 (1864); Röse, Ann. 205, 249(1880)〕:

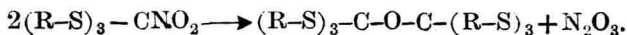


對於甲醇鈉之作用, 與上述者完全相似〔H. Hartel, Ber. 60, 1841(1927)〕。

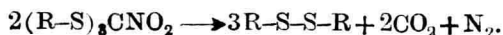
氯化苦在尋常溫度時, 與硫醇類(Mercaptanen)之作用, 生成鹽酸及硝基甲烷三硫酯, 如下式:



Ray 與 Das〔J. Ch. Soc. 115, 1308(1919); 121, 323(1921)〕之研究, 察知於加熱時其反應更速, 而生成三氧化二氮, 如下式:



根據 Nekrassow〔Nekrassow u. Melnikow, Ber. 62, 2091(1929)〕新近之研究, 謂在此情況下, 硫醇類被氯化苦氧化時, 生成二硫化物(Bisulfid, R-S-S-R), 而同時放出二氧化碳及氮:





是項氯化苦與硫醇類之反應，又能生成深濃之黃紅色；於硫醇之鉀鹽存在時，其色較在單獨之硫醇中更為顯著。因其生成不溶於水之產物，故該反應可作試探氯化苦之用。

氯化苦在尋常溫度，可使肼類(Hydrazin)氧化而放出氮〔A. Killen Machet u. D. Pratt, J. Ch. Soc. 119, 1356 (1921)〕。Tronow 與 Gerschewitsch [ J. Russ. Phys. Ch. Ob. 60, 171 (1928) ] 曾研究氯化苦與肼在各種有機溶劑(醇，醚，二硫化碳等)中之反應速率。

關於氯化苦對於金屬之作用，言人人殊。Ireland [ Medical Aspects of Gas Warfare, S. 298. Washington (1926) ] 謂氯化苦對於鋼之侵蝕尚小，而對於銅及鉛頗為劇烈。美國公開發表者，謂氯化苦有侵蝕全部金屬之性能。其對於金屬之侵蝕作用，事實上能與金屬表面接觸後生成保護層，而可防止氯化苦之繼續侵蝕。

氯化苦之蒸汽，對於眼睛之刺激甚強。美人 Fries 曾謂人類在含氯化苦  $2-25 \text{ mg/M}^3$  之大氣中停留，則雙目於 3-30 秒鐘內，即被迫閉合。若濃度為  $19 \text{ mg/M}^3$ ，已可使人流淚。其不可耐界約為  $60 \text{ mg/M}^3$ 。

氯化苦之生理作用，兼有催淚與毒害兩種。若濃度為  $2 \text{ g/M}^3$ ，則停留一分鐘已可致死〔Lustig〕。其致死積為 2000。

## 2 溴化苦 $\text{CBr}_3\text{NO}_2$ (分子量=298)

Stenhouse [ Ann. 91, 307 (1854) ] 於 1854 年首先製備溴化苦，即由溴與苦味酸之作用製成。在 1914-1918 年大戰期間，未曾用作戰劑。

製備 溴化苦可用下列諸法製備之：

(1) 苦味酸與溴化鈣之作用 [ Groves u. Bolas, Ber. 3, 370

(1870)]

(2) 溴與碳酸鉀對於硝基甲烷之作用 [ Meyer u. Tscherniak, Ann. 180, 122(1875)]。

(3) 溴與硝基苯胺酸 (Nitranilinsäure = 對二硝基二氧醌, Paradinitrodioxychinon) 之作用 [ Levy u. Jedlicka, Ann. 249, 85 (1888)]。

在實驗室中最為適宜者，即下述 Bolas 與 Groves [Ann. 155, 253 (1870)]之方法：

在一燒瓶中，將四分氧化鈣與 50 分水相混合，冷卻後，徐徐加入 6 分之溴，隨時搖攪，並於器外冷卻，藉免溫度之升高。然後加入一分苦味酸而蒸餾之。餾液之第一部分，即為溴化苦。與水分離後，可用氯化鈣使之乾燥。

**物理性質與化學性質** 溴化苦為菱形結晶，熔於 10.25°C。在 118 mm 水銀柱壓力下，沸於 127°C。

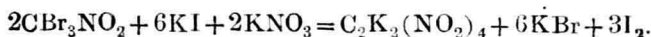
在 12.5°C 時，比重為 2.811，在 18°C 時，為 2.79 [Nekrassow, Khimija Otravljajusetsikh Vesetseestv, S. 125 Leningrad (1929)]。

微溶於水，易溶於苯，醇，醚，三氯甲烷及四氯化碳中。若加水於其醇溶液中，可將溴化苦析出。

溴化苦能溶解碘質，雖數量不多，但立呈紫色。

溴化苦之化學行為與氯化苦甚似，惟對於化學劑之抵抗力稍弱。與析出溴質之化合物作用時，則成四溴化碳 [Bolas u. Groves]。

與碘化鉀及亞硝酸鉀之作用，析出游離之碘 [L. Hunter, J. Ch. Soc. 123, 543(1922)]，其反應式為：



與氰化鉀醇溶液之作用，於冷時生成溴化氰及對稱四硝基乙烷之鉀鹽〔Scholl u. Brenneisen, Ber. 31, 642(1898)〕。

溴化苦之冷醇溶液與硝酸銀之作用尚緩，加熱之，則迅即析出溴化銀之沉澱〔Stenhouse〕。

溴化苦以氫氧化鉀液（1分氫氧化鉀加1.5分水）處理之，初時溶解尚緩，繼則分解，並析出溴化鉀〔Wolff u. Rüdell, Ann. 294, 202(1897)〕。在低溫時，溴化苦與硫酸並無作用，若加熱過速，則因分解而發生爆炸現象。

溴化苦與氯化苦相似，亦能與胍類作用，而放出氮〔A. Killen Macbeth u. D. Pratt, J. Ch. Soc. 119, 1356(1921)〕。惟與乙醇鈉之作用則甚緩〔L. Hunter, loc. cit.〕。

溴化苦之蒸汽，可刺激眼睛。其最低之催淚刺激濃度為  $30 \text{ mg/M}^3$ 〔Lindemann, Toksykologja chemicznych srodkow bojowych, S. 379. Warschau(1925)〕。據 Meyer〔C. R. 171, 1396(1920)〕之研究，察知溴化苦之毒害性較氯化苦弱約 8-10 倍。

### 含鹵硝基化合物之分析

氯化苦之試探 最簡單之方法，即用視覺器官——眼睛——試探其強烈之刺激作用。

用化學方法試探者，迄今已有下列諸法，惟據 Deckert〔Z. Hyg. Infekt.-Krankh. 109, 485(1929)〕稱述，對於微量氯化苦之試探，以嗅覺最為敏感。

**燃燒分解法**〔A. C. Fieldner, Oberfell usw., J. Ind. Eng. Ch. 11, 519 (1619)〕 試探分佈於空中之氯化苦蒸汽,此法最爲可靠。即將試樣灼熱,使之分解,而試探分解產物中,有無氯之存在。

試驗時,將混合氣樣通過灼至紅熱之石英管或磁管,其分解產物則導入碘化鉀澱粉溶液中。如試樣中有氯化苦之存在,則分解後所生之游離氯,遇碘化鉀而析出碘,乃使澱粉呈藍色。

Engel〔Z. f. d. ges. Sch. u. Sprengst. 24, 451 (1929)〕根據同樣之原理,而設計『指示器』(Indikatorapparat)以資應用。該器以玻璃製成,中接石英桿(Silitstab),可用電熱灼紅(見圖一一)。是管與

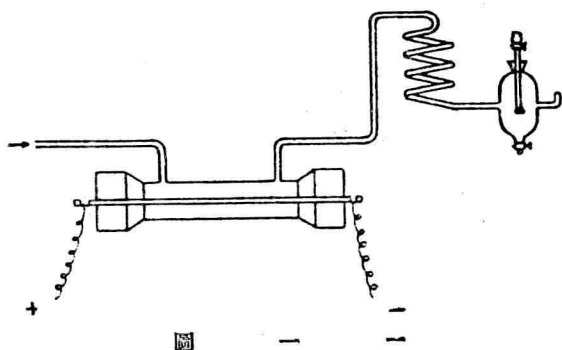


圖 一 一

特製貯氣球相連,上插盛一滴碘化鉀澱粉溶液之滴漏斗。試探時,通入含氯化苦之空氣,則其試液可於 30 秒鐘內呈現藍色。

該項反應之敏感度,須視碘化鉀澱粉溶液之新舊而定,爲正確計,應用新配之溶液爲宜〔F. Krezil, Untersuchung u. Bewertung technischer Adsorptionsstoffe, S. 422. Leipzig (1931)〕。

**火焰法** 另一試探方法,亦以氯化苦之燃燒分解爲原則。即將試

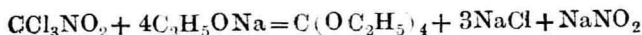
樣通入煤氣燈中，於火焰內置一螺旋形銅絲，灼至紅熱〔Beilstein, Ber. 5, 620(1872); Lamb, J. Am. Ch. Soc. 42, 78 (1920)〕，如有氯化苦之存在，則火焰呈綠色，即濃度為每升空氣含氯化苦 0.25 mg 者，亦可試出〔Krezil〕。

**Ray 與 Das 之方法**〔Ray u. Das, J. Ch. Soc. 115, 1308(1919); 121, 323(1922)〕是項試探之方法，以 Ray 與 Das 所發明之反應為根據。即氯化苦與硫醇類的鉀鹽之作用，而生成不溶性之縮合物。

Nekrassow〔Voina i Tecnica, 275, 32(1926)〕亦謂用是法試探氯化苦時，可將試樣通過乙二硫醇（Dithioäthylglykol）的鉀鹽之醇溶液，如有氯化苦之存在，則析出不溶於水及苯之黃色沉澱（熔點為 123°C.）。

在適宜情況下，此法可作定量測定之用，蓋因氯化苦分子中之氯，於反應時已全部成為氯化鉀故也。

**乙醇鈉方法** 此法即根據氯化苦與乙醇鈉之作用，而試探其生成之亞硝酸鈉或氯化鈉。其反應式為：



Ireland〔loc. cit.〕應用是項反應，據云可試出一百萬份空氣中所含一份之氯化苦。

**苯二甲胺試紙** 應用是項試紙以試探氯化苦，全恃其色素之變化。如有氯化苦存在，則由白色變為黃色或棕色。

試紙之製備，即將濾紙條浸漬於 5—10% 苯二甲胺之苯溶液中〔Deckert, Z. Hyg. Infekt.-Krankh, 109, 485(1929)〕。

**氯化苦之其他變色反應** 將試樣與氫氧化鉀之醇液，一同煮沸，

加入麝香草酚 (Thymol) 數 ccm, 則因氯化苦之存在, 而呈黃色; 若再加硫酸, 則變為紅紫色。

或加間苯二酚 (Resorcin), 則呈紅色 [Guillemard u. Labat, Bull. Soc. Pharm. Bordeaux (1919)]。

## 定 量 測 定

**Dumas 定容法** 氯化苦之定量測定, 可用下述之定容法測定之。即依 Dumas 之定容方法, 測定試樣分解後所生氮之體積。應用此法, 須用較長之燃燒管為佳 [Stenhouse, Ann. 66, 245 (1848)], 其最先一端, 約 8-10 cm, 裝以銅屑及還原銅之混合物。尤宜注意者, 即燃燒務須極慢, 俾免一部之氧化氮不及分解。

**亞硫酸鈉方法** [Thompson u. Black, J. Ind. Eng. Ch. 12, 1067 (1920)] 此法即以上述氯化苦與亞硫酸鈉之反應為根據:



實際應用時, 將一定量之氯化苦, 稱入小燒瓶中, 上接回流冷凝器, 加過量亞硫酸鈉之水醇溶液。該液之配製: 用亞硫酸鈉 10g, 溶於 550 ccm 水中, 再以等容積乙醇稀釋之。然後將小燒瓶慎為加熱, 使乙醇逸去, 繼續蒸發, 至僅存約 10 ccm 為止, 加水使成 100 ccm。乃加硝酸 10 ccm, 及過量之硝酸銀, 微熱之, 將二氧化氮驅淨, 並使氯化銀析沉。於冷卻後, 以硫氰酸銨液滴定其過剩之硝酸銀 (用鐵礬為指示劑)。

據 Aksenow [Metodica Toksikologii boevise otravljajusetsikh Vesetscestv, S. 95. Moskau (1931)] 之研究, 此法亦可作試探氯化苦

蒸汽之用。即將一定體積之氣體試樣，通入亞硫酸鈉之水醇溶液中，熱之至沸，再依 Volhard 之方法，以測定氯之數量。

**過氧化鈉方法** 此法根據氯化苦與過氧化鈉之分解反應，而用滴定法測定其生成之氯〔Fieldner, Oberfell, usw., J. Ind. Eng. Ch. 11, 519(1919)〕。

試驗時，將一定體積之氣體試樣，通過一洗瓶，內貯 1% 過氧化鈉之 50% 乙醇溶液。是項溶液之製備：溶過氧化鈉 2 g 於 100 ccm 冰水中；於應用時，取該液 25 ccm，與 25 ccm 95% 之乙醇相混合。

氯化苦與過氧化鈉之醇液相接觸，則分解成氯化鈉。然後於其醇液中加入硫酸，使之中和（用酚酞為指示劑），而以  $\frac{1}{100}$  N. 硝酸銀溶液滴定之，用鉻酸鉀為指示劑。

由是所得硝酸銀溶液之 ccm 數，以 0.546 乘之，即為該體積試樣中所含氯化苦之數量，以 mg 計之。

據 Fieldner 稱述，用過氧化鈉之醇液，其通氣速率即高至每分鐘一升，結果仍極準確。

## 第九章 氰基化合物 (Cyanverbindungen)

凡化學戰劑之分子中，含有氰基(CN-Radikal)者，均屬此類。

由歷來研究之結果，審知氰基具有二種不同之方式：



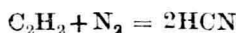
並悉含有二價碳原子者，作軍用毒劑更為相宜。

各種含有氰基之化合物中，於 1914—1918 年大戰期間應用者，以氫氰酸，溴化氰，及二氯化苯肼為最著。戰事將終時及戰後，對於其他含有氰基之化合物，研究不遺餘力。其中可作強效之軍用毒劑者，有氰氯甲基苯，氰溴甲基苯，氰化二苯肼，氰化二苯胺肼圖（亞當氏氣）等。

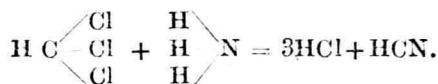
### 1. 氫氰酸，HCN(分子量 = 27)

氫氰酸為 1782 年 Scheele 氏首先製得，後即知其為劇毒之化合物。因其有高大之汽壓及較快之擴散速率，故用作戰劑，不甚有效。

氫氰酸可由下列諸法製備：乙炔及氮之混合氣，因電火花之作用，而得該物，



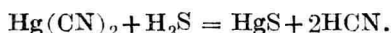
或將三氯甲烷與氮同熱，亦可製得，



(129)



普通製備無水氫氰酸之方法，即為氰化鉍與酸類（鹽酸，硫酸，硫化氫，碳酸等）之作用：



**實驗室製備** [Made u. Panting, J. Ch. Soc. 73, 256 (1898)] 在一燒瓶中置不含碳酸鹽之粒狀氰化鉀 100 g, 瓶口配兩孔塞，一插滴漏漏斗，一插出氣管。出氣管之一端，與兩個沒於 35°C. 水浴中之 U 管相連，各裝實粒狀之乾燥氯化鈣。再接 U 管二支，其一浸於 -10°C 之冷劑中（注意：不可冷至 -10°C 以下，否則有氫氰酸之結晶生成，而阻止氣體之通過），其二則保持於 +20°C. 此二 U 管，為凝聚由反應所成氫氰酸之用。其下端各接具玻塞之管，更與浸在冷劑中之小燒瓶相連，俾可盛貯製成之液體氫氰酸。

開始製備時，先通入乾燥之空氣，然後自滴漏漏斗將冷卻之硫酸水溶液 (1:1)，徐徐滴於氰化鉀上。酸液滴入之速率，須善為調整，務使在第一個 U 形凝聚管中，每秒鐘凝聚一滴之液體氫氰酸。迨作用將終時，可將燒瓶徐徐加熱至初沸。

由是反應製成之氫氰酸，大部均在第一個 U 管中凝成液體，然後盛貯於密閉器中。

若欲在 100 M<sup>3</sup> 毒氣室中，造成一定濃度之氣體氫氰酸 [Sieverts u. Hermsdorf, Z. angew. Chem. 34, 5 (1921)], 例如 1% 以容積計，可用水 4.4 升，溫熱至 50-60°C, 加 60° Bé 之硫酸 2.6 升，然後迅即加入氰化鈉 2.75 仟克。

**工業製造** 曩昔氫氰酸之製造，悉由黃血鹽（亞鐵氰化鉀）與稀硫

酸同熱而成。現則多用氰化鉀或鈉，因其可用綜合法大量製造，而價格頗為低廉。通常即以 50% 之硫酸滴入氰化鈉之濃溶液中，或其塊粒上，並溫熱之，使氫氰酸之放出更速。由是所得之氫氰酸，通過氯化鈣使之乾燥，然後經浸於 15°C 水中之蛇形冷卻管，送入浸於 0°C 鹽溶液中之冷凝器，而成液體。

現今工業上之製造，猶有其他諸法。最著者當為直接由元素之合成方法。即將氫，一氧化碳及氮之混合氣，或氫，烴類及氮（例如  $\text{CH}_4$  20%， $\text{H}_2$  10% 及  $\text{N}_2$  70%）之混合氣，通入弧光燈中，而得氫氰酸。

此外亦有用糖渣（Schlempe）製造者，糖渣為糖漿（Melasse）發酵與蒸餾後之殘滓，約含氮 4%，存在於三甲脛銨代乙酸（Betain,  $\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ ）中。製造之法，即將糖漿蒸餾至 40° Bé，使與固體物分開，而以稀薄部分通入灼熱至 1000°C 用石英管構成之過熱器（Überhitzer）。由是處理，則含氮之化合物，悉成氨及氫氰酸。自過熱器逸出之氣體，可用硫酸洗去所含之氨，並通入鹼液中，使與氫氰酸相結合。此法可將糖渣中所含氮之 50%，變成氨及氫氰酸，其餘則成游離之氮元素而逸去。

**物理性質與化學性質** 純淨無水之氫氰酸，為無色澄清之液體，具苦杏仁之香味。沸於 26.5°C，過度冷卻之，可得結晶物，其熔點為 -15°C。於氣態時，亦為無色，比重為 0.948，即謂 1 升氣體氫氰酸，在 0°C 及 760 mm. 時，重 1.21 g。液態之比重，在 7°C 時，為 0.7058，在 18°C 時，為 0.6969。在 0° 至 15°C 間之膨脹係數為 0.0019。其臨界溫度為 138.5°C，臨界壓力為 53.3 氣壓。蒸發熱為 210.7 卡。其在各溫度時之汽壓如下〔Bredig u. Teichmann, Z. f. Elektroch. 31, 449

(1925)];

溫度 °C	氣壓 mm. Hg
-10	165
0	256
4	380
10.8	427
14.8	504
18.0	567
25.6	757

因其汽壓甚高，而比重又低，故空曠中欲造成高濃度之氫氰酸，頗非易事。是劑之毒作用殊強，但因易於稀釋而減少多多。大戰時，嘗用種種方法，俾可使其稍能持久。法國 Lobeau 之研究，謂若與氯化物如之錫，鈦，砷等氯化物相混，則可造成烟霧。惟加入此類物質之結果，乃使氫氰酸固有之低小持久性，更形減少。並示該項混劑中加有少量之三氯甲烷者，法人名之曰“Vincennite，”其成分如下；

氫氰酸	50%
氯化砷	30%
四氯化錫	15%
三氯甲烷	5%

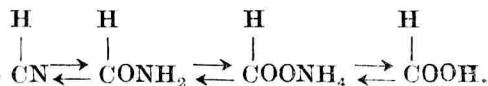
氫氰酸可與乙醇及乙醚等任意混和。易溶於水，其水溶液略呈酸性，並隨時自變。溶於水中之氫氰酸，一部分變成棕色雲朵狀物，一部分變成甲酸銨(Ammoniumformiat)，蓋水在常溫時，已可使氫氰酸中之氰基皂化(verseifen)故也。

無水之氫氰酸亦不能永久保存，因其自行徐徐分解，且有時有爆炸之虞。裝填砲彈中者，隔數日後已無毒性，若加以少量之磺酸，如

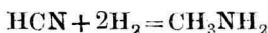
鹽酸, 硫酸等 [ Walker u. Eldred, J. Ind. Eng. Ch. 17, 1074 (1925) ], 則可阻止或延緩其分解作用。

氫氰酸可以着火, 呈淡紫色之火焰。

根據氫氰酸之化學性質, 察知有兩種反應之可能。因其氰基可視為甲酸腈 (Nitril der Ameisensäure), 故與皂化劑之作用, 生成甲酸。由是得依普通腈類之製法, 重獲氫氰酸:



此外又與腈類相似者, 即與初生氫(鋅加鹽酸製成)作用而成伯胺:



氫氰酸又可視作純粹之酸, 惟其酸性甚弱, 而其鹽類易被空氣中之二氧化碳所分解。故氰化鹼往往具有苦杏仁之香味。

氫氰酸可與各種無機化合物結合, 而成加成物, 例如:

與四氯化錫生成  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{HCN}$ ,

與四氯化鈦生成  $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{HCN}$ ,

與氯化鋅生成  $\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{HCN}$ 。

嗅覺可以辨識之最低濃度為  $1 \text{ mg}/\text{M}^3$  [ Smolczyk ]。在濃度為  $0.12-0.15 \text{ g.}/\text{M}^3$  之空氣中。若有半小時至一小時之呼吸, 即可致死 [Flury]。其致死積則因濃度而異, 約自 1000 至 4000。

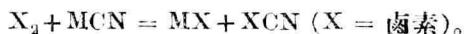
## 2. 氰之鹵化物 (Die Halogenverbindungen des Cyans)。

氰之鹵化物, 可視為氫氰酸之衍生物, 即其氫原子為鹵原子所替代者也。

此類化合物之軍用性能, 或謂較氫氰酸為優, 蓋其劇烈之毒作用,

全特氰基，再加入鹵素，則又能引起刺激之效能。

鹵化氰之製法，尋常即為氰化鎂（如氰化鈉，鉀，汞等）或氫氰酸與鹵素之作用。其通用之反應式如下〔V. Grignard u. P. Crouzier, Bull. Soc. Chim. 29, 214 (1921)〕：



由上式示知，僅有半數之鹵素與氰基相結合，另一半則與金屬化合而成鹵化鎂，故以軍事應用之立場言，並無裨益，因欲避免此項鹵素之損失，曾有各種其他製法之建議。最普通者，即於反應混合物中加入氧化劑（如氯酸鈉），與上述含鹵酮之製法相似。

鹵化氰易與多種化合物相作用，如氫碘酸，硫化氫，亞硫酸等，均可使氰基成為氫氰酸，並析出游離之碘或硫，亞硫酸則被氧化而成硫酸〔Chattaway u. Wadmore, J. Ch. Soc. 81, 191 (1902)〕。

1914—1918年大戰期中，因其物理性質不甚相宜，故僅屬小範圍之試用而已。

a 氯比氰 (Chloreyan),  $CNCl$  (分子量 = 61.47)。

氯化氰為 Wurtz 所發現，而 Berthelot 首先製成。大戰時，法軍曾單獨使用，又與三氯化砷混合而用，名曰“Vivrite。”

實驗室製備〔Hantzsch u. Mai, Ber. 28, 2471 (1895)〕 氯化氰可用下法由氯與氰化鉀製成：

在一容量為 300 ccm 之燒瓶中，置約 100 ccm 在  $0^{\circ}C$  飽和之氯水。自滴漏斗徐徐滴入冷卻之氰化鉀溶液，至氯之黃色褪去始止。重於混劑中通入氯，使之飽和，然後再行徐徐滴入氰化鉀溶液。氰化鉀之數量務須適足與氯化合，而無多餘。否則過剩之氰化鉀，有促進氯化氰

分解之可能。最後置水浴上加熱。則生成之氯化氟自水溶液中分出。

**工業製造** 工業上氯化氟之製造，亦由氟與氟化鈉之作用〔Mauguin u. Simon, C. R. 169, 383 (1919); Ann. d. Chem. (9) 15, 18 (1921)〕。

用一大鐵鍋，中置蛇形冷凝管，同時導入硫酸及氟化鈉溶液，並通入已經冷卻之氟氣流。反應完畢後，以蒸餾法分出氯化氟，及依下法使與氣體產物分離而提淨之。即將餾出之氯化氟通過一系列淨煉塔 (Reinigungstürmen)，其中二塔裝實粒狀之大理石，使吸去與氯化氟同時餾出之鹽酸氣。另二塔裝氯化鈣，可將所含少量之水蒸汽吸除。最後一塔則裝浮石及三氧化二砷，俾與偶或存在之氯相化合。由是所得乾燥潔淨之氯化氟，即可盛貯於搪鉛之鐵器中。其產量約 80%。

**物理性質與化學性質** 氯化氟為無色易流動之液體。沸於  $12.5^{\circ}\text{C}$ 。凝於  $-65^{\circ}\text{C}$ 。〔Mauguin〕。比重為 1.2，其蒸汽之比重為 2.1。可溶於水 ( $20^{\circ}\text{C}$  時一容積之水可溶 25 容積)，及各種有機溶劑，乙醇，乙醚等中〔Serullas, Ann. Chim. Phys. (2) 35, 342〕。其醇溶液分解頗易。

氯化氟在各溫度時之汽壓，如下：

溫度 $^{\circ}\text{C}$ .	汽壓 mm Hg	溫度 $^{\circ}\text{C}$ .	汽壓 mm Hg
-10	270.51	20	1001.87
0	444.11	30	1427.43
10	681.92		

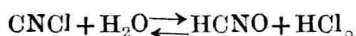
在  $15^{\circ}\text{C}$  時之揮發度為  $2,600,000\text{ mg/M}^3$ 。

在  $0^{\circ}\text{C}$  時之蒸發熱為 109 卡， $12.5^{\circ}\text{C}$  (沸點) 時為 135 卡。在  $0^{\circ}\text{C}$

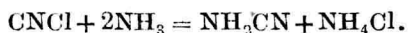
時之膨脹係數為 0.0015。

氯化氰為不甚安定之物，在空氣中易聚合成三聚氯化氰， $(\text{CNCl})_3$ 。熔於  $145^\circ\text{C}$ ，沸於  $190^\circ\text{C}$ 。比重為 1.32。可溶於醚，三氯甲烷等中。

氯化氰與水起作用，亦可使其漸行水解，而生成氰酸及鹽酸，如下式：

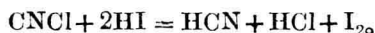


其與鹼溶液之作用甚速 [Shattaway u. Wadmore, loc. cit.] 與氨之醚溶液作用，可使氯化氰全數依下式生成氰胺 [Cloëz u. Cannizzaro, Ann. 78, 229 (1851)]:



與鹼性還原劑，如亞硫酸鈉與氫氧化鈉等醇溶液之作用，則得氰化鈉，氯化鈉及硫酸鈉，

若於尋常溫度時將碘化氫通入氯化氰之水溶液中，則析出遊離之碘。如若立即慎為加熱，至  $100^\circ\text{C}$  左右，驅除析出之碘，則該反應最後可達其最高值 80% [Chattaway]:



氯化氰溶液與硫酸水溶液同熱至  $100^\circ\text{C}$ ，則析出硫。同時一部分之氰酸進行水解，另一部分與硫化合而成硫代氰酸 [Rhodanwasserstoffsäure,  $\text{HCNS}$ ]。

氯化氰之水溶液與硝酸銀，並無反應 [Serullas, Berzelius Jahresber. 8, 90]，惟其水醇溶液，則與之作用而析出氯化銀之沉澱 [E. Zappi, Rev. de Fac. de Ciencias Quimicas 7, (1930)]。

氯化氰可與氯化苦及芥氣相混，而不起變化。

其工業產品，約含氫氰酸 2—5 %。

與鐵，鉛，鋁，錫，銀，均無侵蝕作用。與銅及黃銅，則可侵蝕。惟於侵蝕後生成一保護層，可免侵蝕作用繼續進行之虞。

不可耐界為 50 mg/M<sup>3</sup> [Flury]。

b) 溴化氰 (Bromcyan), CNBr (分子量 = 105.93)

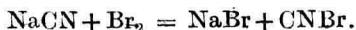
奧國於 1917 年，首先應用溴化氰之苯溶液，及其在苯與溴丙酮中之溶液 (“Campiellite”)。

其製法與氯化氰相似，可自溴與氰化鉀製成。

實驗室製備 [Scholl, Ber. 29. 1822 (1896); Grignard, Bull. Soc. Chim. 29, 214 (1921)] 取一燒瓶，上配三孔軟木塞，裝插滴漏斗，冷凝器及溫度計。瓶中置溴 50 g, 及水 50 cem. 然後冷卻至 0°C, 並自滴漏斗徐徐注入冷至 0°C 之氰化鉀溶液 (氰化鉀 65 g 溶於 120 cem 水中), 隨時搖動。時瓶中溴之紅色形將褪盡。乃自滴漏斗重行滴入氰化鉀之稀溶液。應注意者，氰化鉀加入之數量不可過多，否則將使溴化氰分解，而生成黑色之副產物。

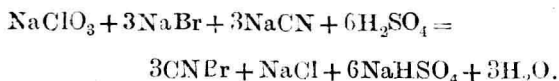
反應完畢後，將燒瓶中之混劑傾入蒸餾甌中，置水浴上溫熱至 65—70°C, 則溴化氰餾出，而成白色針形結晶。繼則加入氯化鈣重行蒸餾而提淨之。

工業製造 工業上溴化氰之製造，由溴與氰化鈉製成，其法與上述氯化氰之工業製造相似。惟其半數之溴，因生成溴化鈉而損失：



若欲免除是項損失，可於事先加入氧化劑，通用者為氯酸鈉，則其反應進行如下：





溴化氰製造時，於大鐵鍋中先置上述三鹽之溶液，使其溫度為23°C，然後徐徐流入30%之稀硫酸。反應終了後，將其產物分出而蒸餾之，可得產量約75%〔關於溴化氰工業製造之詳細記載，可參閱Ch. Zentr. 1907, I. 591; 1908, I. 1807〕。

**物理性質與化學性質** 溴化氰為針形或透明之棱形結晶，熔於52°C。在壓力為750 mm時，沸於61.3°C。比重為1.92，蒸汽之比重為3.6。在各溫度之汽壓可自下式算得：

$$\log p = 10.3282 - \frac{2457.5}{273 + t}.$$

Baxter 與 Wilson [J. Am. Ch. Soc. 42, 1389 (1920)] 由實驗測得溴化氰在各溫度之汽壓如下表：

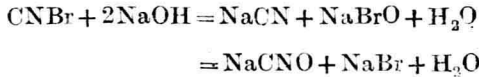
溫度°C.	氣壓 mm Hg	溫度°C.	氣壓 mm Hg
-15	6.3	25	119.5
0	21.2	35	223.5
15	63.3		

在16°C時之揮發度為155,000 mg/M<sup>3</sup>。微溶於水，易溶於醇、醚、苯、丙酮、二硫化碳及四氯化碳中。

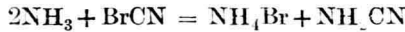
溴化氰之化學性質與氯化氰頗相似。亦能自行聚合而成三聚溴化氰，(CNBr)<sub>3</sub> [Ponomarew, Ber. 18, 3261 (1885)]。其聚合物加熱時，可重得溴化氰，故若將聚合物蒸餾，則得純淨之溴化氰。

溴化氰與水之作用，在尋常溫度分解尚緩，於100°C則甚速；其水解產物亦相當於氯化氰。與氫氧化鈉(或鉀)之作用，生成溴化鈉及

氰酸鈉或相當之鉀鹽，其反應式為：

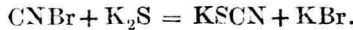


溴化氰與氨水反應，即產生等量之溴化銨與氰胺，其反應式如下：

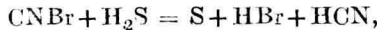
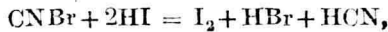


此項性質，Oberhauser [F. Oberhauser u. J. Schormüller, Ber. 62, 1439 (1929)] 曾採作測定溴化氰之用。

溴化氰與硫化鉀（或鈉）之作用，則依下式生成相當之硫氰化物 [Gutmann, Ber. 42, 3627 (1909)]:

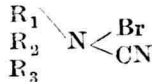


溴化氰與其他化合物之作用較氯化氰更易：例如，在常溫時亦能自碘化氫析出碘，自硫化氫析出硫，及氧化亞硫酸而成硫酸：

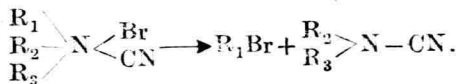


是項反應，均屬定量之轉變。

溴化氰與叔胺，可得相當之加成物，其通用式為：



該物不甚安定，常依下式分解，而得溴化烷基及氰化二烷基胺：



與叔膦化物(Tertiären Arsinen)，亦有相似之反應(Steinkopf, Ber. 54, 2791 (1921))。

溴化氰與吡啶之冷醇溶液作用，則呈紅棕色，及析出白色結晶〔T. Shimidzu, J. Pharm. Soc. Japan. 538, 107 (1926)〕。

溴化氰與氯化氰不同之點，即其不能與光氣或芥氣相混，且有化學反應發生。惟與氯化苦，仍可相混。在 1914—1918 年大戰期內，曾用溴化氰在苯及溴丙酮中之溶液，其成分為溴化氰 25%，溴丙酮 25%，苯 50%。

溴化氰對於金屬之侵蝕作用甚強，如銅，鐵，鋅，鋁，均可侵蝕，並能繼續侵蝕鉛及黃銅。

不可耐界為  $85 \text{ mg/M}^3$  [Flury]。

c) 碘化氰 (Jodecyan), CNI (分子量 = 153)

碘化氰為強有力之催淚劑。1914—1918 年大戰期間，未曾應用。

**製備法** 碘化氰可自碘與氰化汞〔Seubert, Ber. 23, 1063 (1890)〕或氰化鈉〔Nekrassow, loc. cit.〕之作用製成。

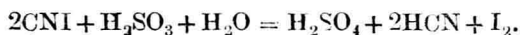
取一 200 ccm 之燒瓶，配一兩孔塞，一插滴漏斗，一接導氣管。瓶中置碘 12 g 及水 20 ccm，隨時搖動，並自滴漏斗徐徐滴入 20 ccm 氰化鈉之水溶液（氰化鈉 5 g 溶於 100 ccm 水中），反應生成之碘化鈉，可使碘質溶解而漸次褪色。氰化鈉溶液加畢後，徐徐通入氯氣流繼續搖動，再加 50 ccm 氰化鈉之水溶液。應注意者，瓶中須常有過量碘質之存在。次即停止通氣，並加少量氰化鈉，乃以醚提取其反應產物。由是所得之醚溶液，以氯化鈣使之乾燥，蒸出醚後，即得碘化氰之結晶，其產量約 80—85%。

**物理性質與化學性質** 碘化氰為白色結晶，存貯稍久，則自行分解而析出游離之碘。熔於  $146^\circ\text{C}$ 〔Seubert, loc. cit.〕。微溶於冷水，

而易溶於熱水中。在醇及醚中亦可溶解。

蒸汽之比重爲 5.3 (空氣=1)。

碘化氰與碘化氫之作用，較氯化氰及溴化氰更易，亦析出游離之碘，又能使亞硫酸氧化成硫酸：

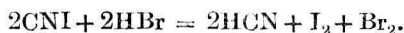


與硫化物作用，則析出游離之硫。

碘化氰又能與鹽酸作用而成氯化碘：



與溴化氫作用，則同時析出游離之碘及溴：



與硝酸銀並無作用。其水溶液有氫氧化鉀存在時，可與鐵鹽及亞鐵鹽作用，若與鹽酸相混，則生成亞鐵氰化鐵， $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  (即普魯士藍) 之沉澱 (E. Zappi, Rev. d. Fac. de Ciencias Quimicas, 7, (1930))。

碘化氰對於其他化合物之作用，曾詳爲研究 [ Meyer, J. pr. Ch. 35, 292 (1887)]。因知其亦有碘化物之特具性能，即以還原劑處理時，析出游離之碘。但若將尋常用以自碘化物製碘之物質處理之，則否。

3. 氰溴甲基苯 (Brombenzylcyanid),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{Br} \\ \text{CN} \end{smallmatrix}$  (分子量 = 196)。

氰溴甲基苯爲 1881 年 Reimer [Ber. 14, 1797 (1881); Steinkopf, Ber. 53, 1146 (1920); Nekrassow, J. pr. Ch. 119, 108 (1928)] 首先製成。惟至 1914 年始提出其純淨狀態。美國於戰後驗知，是物將來

可用作有效之刺激劑，因具有高大之安定性及強烈之催淚性故也。

**實驗室製備** [Nekrassow, loc. cit.] 先將溴甲基苯以氰化鉀處理之，製成氰甲基苯，然後與溴作用而得氰溴甲基苯。

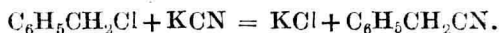
在一接有回流冷凝器之圓底燒瓶中，置溴甲基苯 90 g，氰化鉀 27 g，乙醇 45 g，與水 25 g。煮沸四小時後，以醚提取之。將其醚溶液分出，置氯化鈣上使乾。然後將醚蒸出，而進行分餾。集取沸於 210—240 °C 之餾液，重行分餾，而集取其沸於 228—233 °C 之部分，是為氰甲基苯。

將氰甲基·苯 36 g，置入 100—150 ccm 之燒瓶中。配一兩孔塞，一插滴漏斗，一插回流冷凝器，其上部接一 U 形之玻管，與盛水之小燒瓶接連。該瓶用以吸收反應時生成之溴化氫。

先將氰甲基苯熱至 120 °C 左右，自滴漏斗徐徐滴入溴 60 g，約歷 30 分鐘始加畢，並隨時搖動。冷卻後，將其產物以 5% 碳酸鈉之溶液洗淨之。分出其產物，以醚提取之，置氯化鈣使之乾燥。濾得之醚溶液，蒸去醚後，可用水蒸汽或於低壓下 (25 mm) 蒸餾之。

**工業製造** [Knoll, Synthetische u. isolierte Riechstoffe, S. 194. Halle (1928)] 氰溴甲基苯之工業製造，則用氯甲基苯以代溴甲基苯，即自甲苯於日光或紫外線下進行氯化而先事製成。

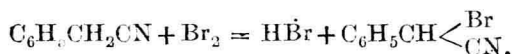
氯甲基苯之醇溶液與適量之氰化鉀(或鈉)之水溶液，同熱至 80 °C，約三四小時，即成氰甲基苯。



上述反應完畢後，先將乙醇餾出，並以水蒸汽蒸餾其剩餘物，至無油液蒸出為止，乃得氰甲基苯之粗製品。惟因氰溴甲基苯之製造，對

於氫甲基苯純淨與否，頗有關係。故須將氫甲基苯重行提淨，即於減壓下分餾之。

由是所得純淨之氫甲基苯，方可作製造氫溴甲基苯之用，其法將溴蒸汽與空氣混合，通入氫甲基苯中，並置日光或紫外線下，使之作用〔Steinkopf, Ber. 53, 1146(1920)〕。



應加注意者，空氣之數量須善為調整，一方面不使溴蒸汽逸出而損失，同時又保持器內無溴化氫之積聚。否則將生成毫無毒性之二溴衍生物。反應時之溫度，約為 60°C 左右。

迨溴質吸收已足，乃通入乾潔之空氣，俾驅出間或存留之微量溴化氫。是物宜集取於氫氧化鉀上，以便重行應用。由是製成之氫溴甲基苯，毋須提淨，即可盛貯於內壁搪鉛或搪磁之貯器中。

**物理性質與化學性質** 純淨之氫溴甲基苯為微黃色之結晶，溶於 25.4°C。因其熔點較高，或謂使用時可將其溶於氯化苦中，是項成分不同之諸混劑之熔點，據 Libermann 所述如下：

100 份氫溴甲基苯中所加氯化苦之份數	熔點 °C.
10	9
12	6
20	3
25	1

氫溴甲基苯存貯稍久，則漸行分解而呈紅色。

其工業製品為油狀液體，因通常含有液體雜質，故呈棕色。若將其粗製品於乙醇中結晶數次，則可得純淨之產物。氫溴甲基苯具有尖

刺嫌惡之臭味。

純淨之產物，在常壓下沸於  $242^{\circ}\text{C}$ ，同時分解。於 12 mm 水銀柱之壓力下，可於  $132-134^{\circ}\text{C}$  間蒸餾而不致變化。

氰溴甲基苯在各溫度之比重及汽壓，見下表：

溫度 $^{\circ}\text{C}$	比重	汽壓 mm Hg
0	1.5360	0.0019
5	1.5312	—
10	1.5232	0.0050
20	1.5160	0.0120
30	1.5000	0.0281
50	1.4480	0.1280

蒸汽之比重為 6.8 (空氣=1)，蒸發熱為 57.8 卡，不溶於水，易溶於多數有機溶劑中，如醇，苯，醚，丙酮，乙酸，二硫化碳，三氯甲烷，四氯化碳等，亦可溶於其他毒劑中，如光氣，氯化苦等。故可與此種毒劑混合應用，以增加其毒作用。

氰溴甲基苯對於化學反應劑及氣候狀況，頗為安定。與水及水蒸汽相遇，分解極為緩慢，對於氫氧化鈉之冷溶液亦然。惟與氫氧化鈉之水溶液，同煮較久，則可使其全部分解，且屬定量之反應。以強烈之氧化劑，如氯酸鈉(或鉀)，高錳酸鉀，過氧化氫等處理之，亦須若干時始起作用。與鹼類之醇溶液相遇，則分解甚速，即於冷時亦然。因氰溴甲基苯對於水蒸汽及化學反應劑，有非常之抵禦力，又因其汽壓頗低，故具有極佳之黏着性。惟對於爆炸劑不甚安定，以致實際上之使用大受限制。因此僅能適用於爆炸力較小之炸彈中。

此外又有不良之性質，即其對於常用之金屬，除鉛外均能發生強

烈之侵蝕作用，而消失其刺激性能。故盛貯氰溴甲基苯時，須用內壁搪鉛或搪玻璃之貯器。

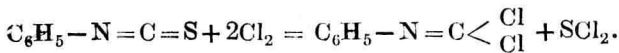
氰溴甲基苯不能侵蝕橡皮。

氰溴甲基苯具有強烈之刺激性能，其最低之催淚濃度為 0.3 mg/M<sup>3</sup>；不可耐界為 30 mg/M<sup>3</sup>；致死積為 7500。

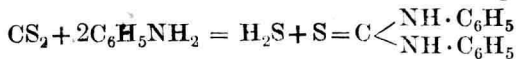
4. 二氯化異氰苯 (Phenylcarbylaminchlorid),  $C_6H_5-N=C\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}$  (分子量=175)。

是劑為 Sell 與 Zierold 於 1874 年製成，於 1917 年年底始由德軍用作戰劑。尤以用作掩蔽粗製芥氣之臭味為多 [Müller]。

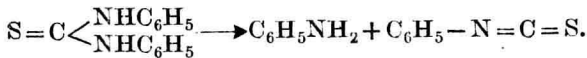
二氯化異氰苯尋常即由異硫氰基化苯酯(或名苯芥油, Phenylsenfö) 氯化而成 [Sell-Zierold, Ber. 7, 1228(1874)]:



異硫氰基化苯酯之製備，亦有數法。例如二硫化碳與苯胺之作用，於氫氧化鹼存在時，生成二苯硫脲(Thiocarbanilid):

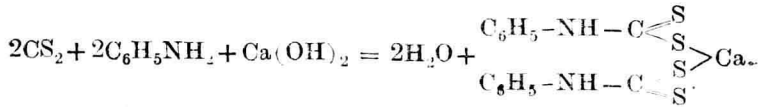


加酸熱之，則分出苯胺及異硫氰基化苯酯:

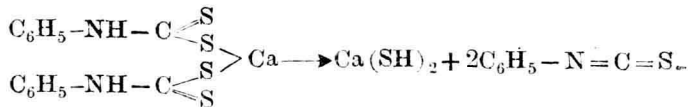


或用相似之方法，自二硫化碳與苯胺之作用，及氫氧化鈣之存在，而生成苯氨基硫脲羧酸鈣 (Calciumsalz des Phenylidithiocarbamids):





然後以氯化鋅之鹼溶液處理之，則分解成異硫氰基化苯酯：



上述二法，德國於大戰時均曾採用。

實驗室製備〔Nekrassow, loc. cit.; Nef, Ann. 270, 274(1892)〕

實驗室中，先自苯胺與二硫化碳製成異硫氰基化苯酯，然後氯化之。

在一上接回流冷凝器之 300—400 ccm 燒瓶中，放入苯胺 40 g，二硫化碳 50 g，乙醇 50 g，及氫氧化鉀 10 g，置水浴上煮沸 2—3 小時。然後改換裝置，而蒸出多餘之二硫化碳及乙醇。於剩餘物中加以冷水，則析出二苯硫脲之結晶，乃以水洗淨之。迨乾燥後，秤 30 g 置入 350—400 ccm 之圓底燒瓶中，另加濃鹽酸（比重，1.19）120 ccm，與直管冷凝器接連，迅即蒸餾至乾。將其餾液集取於分液漏斗中，以等容積之水稀釋之。分出其含有異硫氰基化苯酯之油液層，置氯化鈣上使乾，然後於減壓下蒸餾之。

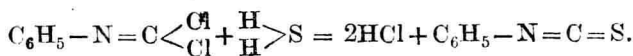
秤取由是製得之異硫氰基化苯酯 15g，溶於 20g 三氯甲烷，置入 50—100 ccm 之燒瓶中。以冰水使之冷卻，然後導入氯至飽和（約 2 小時）後，仍繼續通氯，俾保持液面上之空間呈黃綠色。蒸出三氯甲烷後，將瓶中之剩餘物於直接火焰上分餾之。集取其沸於 200—215°C 之部分，再用真空蒸餾法提淨之。產量約合理論值 80—90%。

**工業製造** 德國所用之方法先自二硫化碳，苯胺，與石灰漿製成異硫氰基化苯酯，然後進行氯化作用。

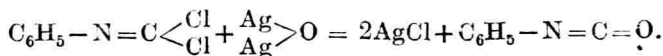
在一大鐵鍋中，置二硫化碳 450 仟克，與 30% 過量之石灰相和，徐徐加入苯胺 560 仟克（約歷一小時始加畢）。並任其混劑於 25°C 靜置一晝夜。同時配製 50% 之氯化鋅溶液（用氯化鋅 840 仟克），混以 40°Bé 之氫氧化鈉 550 仟克。乃將該液加至二硫化碳與苯胺之混劑中，微熱至 30—40°C。由鋅酸鈉之作用，生成異硫氰基化苯酯，以水汽蒸餾法提取之。由是可得異硫氰基化苯酯 600 仟克，送入另一劑中，冷卻至 0°C，用導氣管數支同時通氯，至其產物之比重達 1.45 始止，需時約 24 小時。所得之產物餾去氯化硫後，即為二氯化異氰苯，送入貯器中。其產量約 90%。

**物理性質與化學性質** 二氯化異氰苯為微黃色，易流動之油狀液體，具葱臭。在常壓下沸於 208—210°C [Bly u. Mitarb., J. Am. Ch. Soc. 44, 2896 (1922)]，在 15 mm 時沸於 95°C。在 15°C 時比重為 1.30，蒸汽之比重為 6.03。膨脹係數為 0.000895，揮發度為 2100 mg/M<sup>3</sup>。不溶於水，易溶於三氯甲烷，四氯化碳，及其他有機溶劑中。

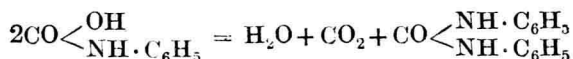
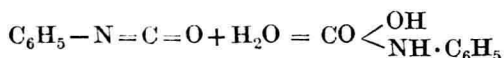
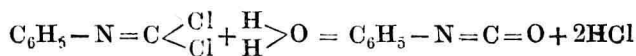
二氯化異氰苯與所有之異氰物相似，亦有易與各種化合物縮合或化合之傾向：例如於室溫時，可與硫化氫作用而全部成異硫氰基化苯酯。



與微弱之氧化劑，如氧化汞，氧化銀等，作用而成異氰酸苯酯：



其與鹵素之作用亦易。在尋常溫度與水不起分解，惟在密閉管中，與水同熱至  $100^{\circ}\text{C}$ ，則分解成二苯脲。其反應式可書成下列各步：



二氯化異氰苯與苯胺同熱，則起劇烈反應，而成三苯胍 (Triphenylguanidin [Nef])。

二氯化異氰苯或其濃度在 4% 以上之蒸汽，對於 Grignard 反應劑能發出混濁狀，與含有芥氣者完全相似 (Hanslian)。

與鋼接觸分解甚緩。

因其沸點甚高，故可用作黏著性之毒劑。惟於上次歐戰中，未曾廣為應用。

二氯化異氰苯之刺激性能甚強：據 Müller 稱述，濃度達  $3\text{ mg}/\text{M}^3$  時，已能引起刺激作用。不可耐界為  $30\text{ mg}/\text{M}^3$ ；致死積為 3000。

## 氰化合物之分析

**氫氰酸之試探反應** 氫氰酸可用下述諸法試探之。

**普魯士藍之反應** 於氫氰酸之溶液中，加氫氧化鉀使略呈鹼性，然後加入數 ccm 硫酸亞鐵及氯化鐵之水溶液。搖攪後熱之，以鹽酸使略呈酸性，則得亞鐵氰化鐵 (Ferri-Ferrocyanid) 之藍色沉澱。若僅有微量之氫氰酸存在時，則因普魯士藍之混懸微粒，而現藍綠色。

是項混懸液若靜置較久（12 小時以上），亦可析出藍色雲朵狀之沉澱，而使液層完全無色。

是項反應可稱氫氰酸之特殊反應，且極敏感，據 Kolthoff Z. Anal. Ch. 57, 1(1918) 所述，即稀至 1:500,000，亦能試出。

普魯士藍之試探反應，於實際應用時，亦可製成試紙。是項試紙即依 Ganassini [Bull. Soc. Medico-Chirurg. di Pavia(1910)] 之方法製備之：於應用時將濾紙條浸以 10 ccm 10% 之硫酸亞鐵溶液（須含有微量之鐵鹽）及 20 ccm 二羥丁二酸鉀鈉 (Seignettesalz) 之鹼性溶液（二羥丁二酸鉀鈉 30 g, 氫氧化鉀 10 g, 溶於 100 g 水中）之混合液。取出先懸於含有氫氰酸之空氣中，然後以鹽酸氣薰之，則現藍綠色。

**硫氰化鐵之反應** 於準備試驗之溶液中（若為氫氰酸之混合氣，則通入鹼液中使吸收之），加少許硫酸銨，蒸發至乾。加入稀鹽酸，過濾後，滴入一滴極稀之氯化鐵溶液。如有氫氰酸存在，則成硫氰化鐵而現血紅色，或因含量過微而呈淺紅色。若僅得淺淡之紅色，可於試液中加少許乙醚，使硫氰化鐵溶於醚層中，而紅色益顯。

Grignard 之苦味酸鈉試紙 [Grignard, C. R. 142, 552(1906)] 苦味酸鈉試紙曝於氫氰酸蒸汽中，因生成



而現血紅色 [Waller, Proc. Roy. Soc. London 82, 574(1910)]。

是項試紙之製備，即將濾紙條浸入 0.1 % 碳酸鈉之水溶液中，取出使乾，再浸以 0.1 % 苦味酸之水溶液。Grignard 之反應，甚為敏感，氫氰酸即少至 0.05 mg, 亦可於 12 小時內試出。惟並非氫氰酸特效之試劑，故凡還原劑，如醛，酮，硫化氫，二氧化硫等，均有同樣之

反應。

**乙酸聯苯胺之反應** 乙酸聯苯胺 (essigsäures Benzidin) 及乙酸銅之水溶液，與氫氰酸相遇，呈明顯之藍色。Pertusi 與 Gastaldi [Chem.-Ztg. 37, 609 (1913)] 曾謂是項反應，頗堪製成實用之試紙。其製法如下 [Sievvert u. Hermsdorf, Z. angew. Ch. 34, 3-5 (1921)]:

分別配備下列二溶液：(甲)乙酸銅 2.86 g 溶於 1 升水中；(乙)乙酸聯苯胺在室內溫度飽和之水溶液 475 ccm，以 525 ccm 水稀釋之。于應用時，將濾紙條直接浸以該二溶液等容積之混合液，即可作試探之用。平時該二溶液須於暗室中分別貯藏，因其混合液約於二星期內即完全變性，而不能應用故也。

據 Smolezyk [Die Gasmasken 1930, S. 32] 稱述，是項試紙，曝於含 0.0001% 氫氰酸 (以容積計) 之空氣中 (即在 20°C 時為 1.1 mg/M<sup>3</sup>)，可於一分鐘內變成藍色。

**Wieland 之方法** 是項試探氫氰酸之方法，即根據該酸之性能，可使碘澱粉 (Jodstärke) 所呈之藍色褪去。



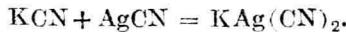
此項反應，於大戰時美國曾用之。據稱可將欲試之混合氣，通入含有澱粉與碘之 2% 碳酸氫鈉溶液中，若有氫氰酸存在，即能褪色。此法尚稱敏感 (1:250,000)，惟非氫氰酸之特效反應云 [Guareski]。

**氫氰酸之定量測定** 氫氰酸之定量測定，可用重量法或容量法。

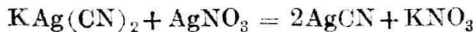
**重量法** 此法所需手續頗繁，故鮮有用者。惟於氫氰酸之數量不甚少時，則可用此法測定。素知者為 Rose [Z. Anal. Ch. (1862), S. 199; Gregor, ebenda 33, 30 (1894)] 之方法。其法以硝酸銀之稀硝酸

溶液(硝酸含量,最多不得過 2%),使氫氰酸析成氰化銀之沉澱,濾入秤過之濾坩鍋(Filternutsche)中,洗淨後,於 100°C 烘乾,再秤其重量,或依 Roso 所述,將其沉澱灼紅 15 分鐘,而秤得金屬銀之重量。

**容量法 Liebig 之方法** [Ann. 77, 102(1851)] 此法根據之事實,即於氰化鹼之中性或鹼性溶液中,徐徐加入數滴硝酸銀之溶液,使初成之氰化銀白色沉澱,於用力攪動後重行溶解。因氰化銀與過量之氰化鹼生成可溶性之複鹽:



當全部氰基已成氰化銀鉀,則第一滴過量之硝酸銀溶液,即可引起混濁狀態,蓋使複鹽分解,而成不溶性之氰化銀故也:



上列二反應,可聯合書成下式:



於實際測定時,將游離之氫氰酸(其含量最多不得過 0.1 g),與 5 ccm 氫氧化鈉及 0.5 g 碳酸氫鈉相結合,以 50 ccm 之水稀釋之。滴入  $\frac{1}{10}$  N 之硝酸銀溶液,用力攪動,至略呈混濁狀為止。

1 ccm  $\frac{1}{10}$  N 硝酸銀溶液相當於 0.005404 g 氫氰酸。

欲使滴定之終點,更為顯著,可加小量之碘化鈉,使於氫氰酸全部變成複鹽後,與多餘之硝酸銀相作用。

**Fordos 與 Gelis 之方法** [J. pr. Ch. 59, 255(1853)] 該法利用氫氰酸於碳酸氫鈉存在時,可使碘溶液變為無色:



用此法測定之試液中，氰氫酸之含量，最高不得過 0.05 g。將試液與 4 cc 氫氧化鈉液及 0.5 g 碳酸氫鈉混和，滴入  $\frac{1}{10}$  N 碘溶液，至略呈黃色而止。無須用澱粉液溶為指示劑。

1 cc  $\frac{1}{10}$  N 碘溶液相當於 0.001351 g 氫氰酸。

**比色法** 因欲測定空氣中氫氰酸含量之近似值，可應用 W. Deckert [Z. Desinf. Gesundheitswesen 1930(2), S. 81, 86] 所述之儀器。Deckert 即利用氫氰酸與乙酸聯苯胺相遇，所生深淺不同之藍色，以定氫氰酸含量之多寡。

是項儀器（見圖一二）之主要部分，為抽氣筒 A，每次抽動，即有 25 cc 之空氣自 C 孔吸入。抽入之空氣，先經過圓筒 B，然後與 D 板上之試紙相接觸。D 板分著三種深淺不同之藍色，為淺藍，藍，及深藍。

用該器實察分析時，根據抽氣之次數，視試紙之藍色與 D 板上之任何一種相仿，

淺藍相當於 0.004 mg 氫氰酸

藍 相當於 0.008 mg 氫氰酸

深藍相當於 0.012 mg 氫氰酸

由是即可定知氣體試樣中，所含氫氰酸之近似數。

**氯化氰之定量測定** 氯化氰之測定，可利用其對於鹼類之反應 [Mauguin u. Simon, C. R. 169, 383(1919)]。試驗時，於氯化氰之溶液中，加入過量氫氧化鈉之當量溶液，然後以硫酸滴定其過量

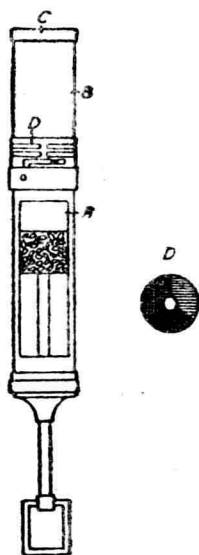


圖 一 二

之鹼(以Phenolphthalein 爲指示劑,因其與氰酸鈉並無反應)。其反應式爲:



因知每分子氯化氰,需與二分子氫氧化鈉相作用。例如應用  $A$  ccm  $1\text{ N}$  氫氧化鈉溶液,及  $B$  ccm  $1\text{ N}$  硫酸溶液用以滴定過量之鹼。則試樣中氯化氰之含量,可由下式計算:

$$\text{CNCl} = (A - B) \times 0.0306,$$

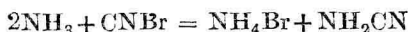
0.0306 爲上式核算氯化氰之因數。

**溴化氰之測定 用碘化氫之方法** 應用此法以測定溴化氰。即測定其與碘化氫反應後析出之碘,反應式爲〔Chattaway, J. Ch. Soc. 81, 196(1902)〕:



測定時,將已知重量之溴化氰試樣,以過量之碘化氫溶液處理之。該液之配製,即將碘化鈉 10 g 溶於 100 ccm 5% 之乙酸中。其析出之游離碘質,然後用  $\frac{1}{10}\text{ N}$  硫代硫酸鈉溶液滴定之。

**用氫之方法** 此法根據溴化氰與氫之分解作用:



而以硝酸銀滴定其生成之溴化銨〔F. Oberhauser u. J. Schormüller, Ber. 62, 1439(1929)〕。

置試樣於秤過之小燒瓶中,加入 100 ccm 氫水,將瓶密閉後,置於冷處約 20 分鐘。繼置水浴上略爲溫熱。以 300 ccm 水稀釋之,然後加熱至沸,驅盡過量之氫。最後加硝酸使略呈酸性,而以  $\frac{1}{10}\text{ N}$  硝酸



銀溶液滴定之。

除氮外，亦可用氫氰化鉀(或鈉)，而使溴化氰分解。

**碘化氰之測定** 碘化氰之測定法，即根據其與亞砷酸鈉之反應〔Gutmann, Ber. 42, 3624(1909)〕：



測定時，於碘化氰溶液中，加入準確測定之過量  $\frac{1}{10}$  N. 亞砷酸，及 20 g. 15% 之氫氧化鈉溶液。置水浴上加熱，並將二氧化碳通入該項熱液中，使氰化氫完全驅出。迨冷卻後，稀釋至 200 ccm。取出是液 50 ccm，加碳酸氫鈉，然後用碘之當量溶液，滴定其過量之亞砷酸。

## 第十章 硫化合物 (Schwefelverbindungen)

### 硫醇 (Mercaptane) 及其衍生物

硫醇類可視作硫化氫之衍生物，因其氫原子之一為烷基所取代故也。

是類化合物，僅有一部分毒性較弱者，可與硫化氫相比較。至於烷基之存在，能影響物質毒性之事實，前曾備述之。

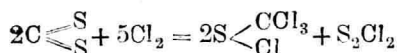
且此類化合物之分子中，加入一個或數個鹵原子，普通均可增強其毒害作用，但從化學立場言之，同時亦能使其安定性減遜。

其含氯衍生物如氯化三氯甲硫，及低氯衍生物如硫光氣 (Thiophosgen)，均曾用作戰劑。硫光氣雖不能視作硫醇之衍生物，但因其與氯化三氯甲硫有密切之關係，故亦暫列於本節中。

1. 氯化三氯甲硫 (Perchlormethylmercaptan),  $S \begin{matrix} \text{C} \\ \text{Cl} \end{matrix} \text{Cl}_3$  (分子量 = 185.91)

是劑為法軍於 1915 年 9 月首先用作戰劑，因其作用微弱，故鮮有效果。

1873 年 Rathke [Ann. 167, 195 (1873)] 及以後之其他化學家，自氯與二硫化碳之作用，製成是劑。



製備時溫度須高過  $20^{\circ}\text{C}$ ，否則將使其平衡轉移，尤以有過量氯之存在為然，並使反應進行而生成高氯之產物。

氯化三氯甲硫亦可自氯與硫氰甲烷 [James, J. Ch. Soc. 51, 268 (1887)] 或與硫光氣 [Klason, Ber. 20, 2381 (1887)] 之作用製成。

**實驗室製備** 在實驗室中氯化三氯甲硫可依 Helfrich [Helfrich, J. Am. Chem. Soc. 43, 951 (1921); Autenrieth, Ber. 58, 2152 (1925)] 之方法，製備甚易。其法即利用氯與二硫化碳之反應。

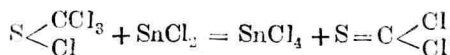
在一接有回流冷凝器之 100-150 cc 燒瓶中，置二硫化碳 75 g，及碘 0.3 g，通入乾燥之氯氣流，同時瓶外以水冷卻，約歷一小時。如將燒瓶置於散射光下，則可使其反應加速，迨瓶中液體之容積，較原有者加多一倍，或重量已達 150-160 g，乃停止通氯。靜置過夜後，置水浴上加熱，將過量之二硫化碳或四氯化碳驅出，其後者為反應時偶或生成之副產物。於剩餘物中加等容積之水，並用力搖動，使將一氯化硫除去。然後先用水汽蒸餾，繼在真空中蒸餾之。

**物理性質與化學性質** 氯化三氯甲硫為油狀液體，具淺綠色及嫌惡之臭。在常壓下沸於  $148-149^{\circ}\text{C}$ ，同時分解。壓力為 50 mm 時可於  $73^{\circ}\text{C}$  蒸餾而不致變化。在  $0^{\circ}\text{C}$  時比重為 1.722，蒸汽之比重為 6.414。揮發度為  $18000\text{ mg/M}^3$ 。

氯化三氯甲硫與水在密閉管中同熱，則分解成二氯化碳，鹽酸及硫 [Rathke, Ann. 167, 201 (1873)]。空氣中之水汽亦能徐徐引起是項分解。

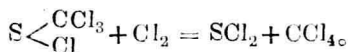
與氧化劑相遇，則硫被氧化，而氯化三氯甲硫變成氯化三氯甲磺醯， $\text{CCl}_3-\text{SO}_2\text{Cl}$ 。

氯化三氯甲硫對於還原劑具有各種不同之反應。例如與初生氫（自鋅與鹽酸製成），還原而成甲烷，與鐵及鹽酸則成四氯化碳〔Helfrich〕，與氯化亞錫則成硫光氣〔Klason〕：



除氯化亞錫之作用外，如銅粉或銀粉等還原劑，亦能發生相同之反應。

氯化三氯甲硫加熱後，以氯處理之，生成氯化硫及四氯化碳，如下式〔James, J. Ch. Soc. 51, 273(1887)〕：



若有少量碘存在，即不加熱，亦能引起是項反應。

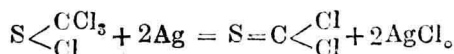
氯化三氯甲硫與鐵接觸，即行分解，於尋常溫度亦然〔Frankland u. Mitarb., J. Soc. Ch. Ind. 39, 256(1920)〕。

氯化三氯甲硫有催淚作用，其最低之刺激濃度為 10 mg/M<sup>3</sup>，不可耐界為 70 mg/M<sup>3</sup>，致死積為 3000。

## 2. 硫光氣 $\text{S} = \text{C} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{array}$ (分子量 = 114.98)

硫光氣為 Kolbe〔Ann 45(1843)〕於 1843 年製成。1914—1918 年大戰時，奧國及法國曾用作戰劑，名之曰“Lacrimite”。

製備 將四氯化碳與硫化氫之混劑通過灼紅之管，或使氯化三氯甲硫噴散於銀粉上〔Rathke, Ann. 167, 204(1873)〕，均可製成硫光氣：



在實驗室中，硫光氣之製備，可用錫及鹽酸使氯化三氯甲硫還原而成〔Klason, Ber. 20, 2380(1887)〕。

取一容積約 1000 ccm 之圓底燒瓶，裝配滴漏斗及回流冷凝器。瓶中置粒狀金屬錫 20 g.，及濃鹽酸(比重 1.19) 200 ccm, 徐徐加熱，使錫溶解較速。乃自滴漏斗徐徐滴入氯化三氯甲硫 60—70 g.。加畢後溫熱之，然後將生成之硫光氣蒸出，集取於另一燒瓶中。如欲得較純淨之產物，則須重行蒸餾。

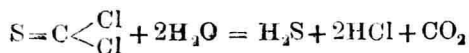
大戰時法國製造硫光氣之法，則由二硫化碳與潮濕之氯，於尋常溫度下作用製成，並將其中間產物氯化三氯甲硫，以氯化亞錫還原之。

**物理性質與化學性質** 硫光氣為橘紅色之油狀液體，具尖刺之臭。在空氣中可以冒煙。沸於 73.5°C。在 15°C 時比重為 1.508，其蒸汽之比重為 4。不溶於水。熱至 200°C 僅微有分解(Klason)，惟與乾燥之氯化銨同熱，則可全數量分解成四氯化碳及二硫化碳〔Bergreen, Ber. 21 339(1888)〕：



短時間之曝光即能變成聚合物，其分子式為  $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{S}_2$ ，名曰雙硫光氣(Dithiophosgen)。為無色之結晶，熔於 116°C〔G. Carrara, Atti Acc. Lincei I, 1893, S. 421; Rathke, Ber. 21, 2539 (1888)〕。

硫光氣與水之作用，在冷時分解甚緩，若加熱則依下式分解甚速〔Bergeen〕：



與銨類作用，亦能引起同樣之分解。與氯則成硫氯化銨。與亞硫酸鉀（或鈉）之作用，如下式〔Rathke〕：



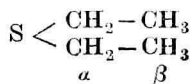
硫光氣於冷時吸氯甚易，成氯化三氯甲硫〔Klason〕。與強酸，除發烟硝酸外，均不起作用〔Kolbe〕。

人類如在濃度為 4 mg/Liter 之空氣中，呼吸 30 分鐘，即可致死〔Lindemann〕。

## B 硫醚及其衍生物

硫醚之普遍化學式為 R-S-R，可視作硫化氫之衍生物，蓋二氫原子均為烷基所代也。

是項化合物對於人體原無毒作用，於上述硫化物時已可概見。但若烷基中一個或數個氫原子以鹵原子取代時，即能引起毒性，且有時亦能引起糜爛之性能。如自二甲硫（Dimethylsulfid）製成之二氯二甲硫（Dichlordimethylsulfid），對於呼吸器官有毒害作用。及自二乙硫製成者，又因氯原子部位（ $\alpha$ -或  $\beta$ -位）之不同：

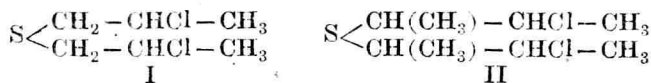


所發生之毒害作用亦各異。

含一個鹵原子之衍生物，如  $\beta$ -一氯二乙硫及  $\beta$ -一溴二乙硫〔Steinkopf, Ber. 53, 1007 (1920)〕，其毒害性尚弱；含二個在  $\alpha$ -位之氯原子者，如  $\alpha$ - $\alpha'$ -二氯二乙硫〔Bales, J. Ch. Soc. 121, 2137 (1922)〕亦然。若其二鹵衍生物之鹵原子，均在  $\beta$ -位，則毒性殊強，

且與皮膚有劇烈之侵蝕作用，如芥氣( $\beta$ - $\beta$ '-二氯二乙硫)是也。該劑通常亦以“Yperite”或“Lost”名之。

近時又製成與芥氣一類之衍生物，如溴芥氣( $\beta$ - $\beta$ '-二溴二乙硫) [Steinkopf, Ber. 53, 1011 (1920)] 及碘芥氣( $\beta$ - $\beta$ '-二碘二乙硫) [Helfrich-Reid, J. Am. Ch. Soc. 42, 1219 (1920)]，其毒害作用與芥氣頗為相似。同時又有芥氣之同系衍生物，如  $\beta$ - $\beta$ '-二氯二丙硫(I) 及  $\alpha$ - $\alpha$ -二甲基  $\beta$ - $\beta$ '-二氯二丙硫(II)：



此二物之臭味及軍用上之作用，均與芥氣相似。是後研究，迄至今日，已知  $\beta$ - $\beta$ '-二氯二丙硫亦具有糜爛發炮之性能 [Pope, J. Ch. Soc. 119, 396 (1921); Coffey, ebenda, 119, 94 (1921)]。

最後又製成氯原子在  $\gamma$ -位之衍生物，如  $\gamma$ - $\gamma$ '-二氯二丙硫，惟察知並無毒害性能 [Benett, J. Ch. Soc. 127, 2671 (1925)]。

關於製備氯原子在  $\delta$ -位之衍生物之研究， $\delta$ - $\delta$ '-二氯二丁硫，迄今尚無結果。

詳考物質之化學構造與其糜爛作用之關係，審知至今日所有已製成及已研究之各種含鹵硫醚中，獨有鹵素在  $\beta$ -位之衍生物具有侵蝕皮膚之作用。

1. 芥氣 (Dichlordiäthylsulfid, Lost, Yperite),  $\text{S} < \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$   
(分子量=159)

芥氣為 Despretz [Ann. Chim. Phys. II, 21, 428 (1822)] 於 1822 年，

自乙烯與一氯化硫之作用製成，於軍用上另以“Lost”或“Yperite”名之。據 Fries 稱述，是劑為 Riche [ebenda V. 43, 283(1854)]於 1854 年，及 Guthrie [Quart. J. Ch. Soc. 12, 116(1860)]於 1860 年製成，為研究烯類 (Olefinen) 與鹵及硫之鹵化物作用之產物。故一般作者，皆誤認 Guthrie 為芥氣之發明者，而不知 Despretz 將純淨乾燥之乙烯，通入一氯化硫而製得芥氣，且已察見該化合物具有糜爛之性能。

同時 Niemann [Ann. 113, 288(1860)]於 1860 年亦依 Despretz 之製法而製成芥氣(其工作與 Guthrie 並無關係)，惟其探求芥氣化學構造之工作，未獲成功。

俟後 Meyer [Ber. 19, 632, 3259(1886)]之研究，對於芥氣頗著勞績。該氏另用新法製備純淨之芥氣，竟獲成功。其法即根據二羥二乙硫(Thiodiglycol)之氯化作用。並詳述芥氣之物理，化學與生理上之特性。

是項化合物為德軍於 1917 年 7 月，初次用作戰劑。嗣後數月，同盟國竭力研究其製法，終於戰事末葉，亦能依德國之方法，而大量製造矣。

二氯二乙硫亦名“Senfgas”(芥氣)，或“Mustardgas”(芥氣)，或“Lost”。

**實驗室製備** 實驗室中製備芥氣甚易，即依 Guthrie 最初之製法，將乙烯通入一氯化硫中而成。

製備時所需之儀器裝置如圖十三。於三口瓶 A 中(容積約 100—200 ccm)，使乙烯與一氯化硫相作用。瓶之三口：一為放出過量氣



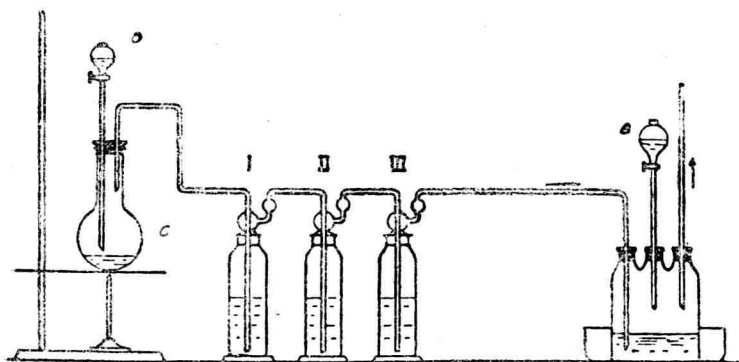


圖 一 三

體之用；一插滴漏斗 B，為流入一氯化硫之用；另一則插導氣管，與乙烯發生瓶 C 相連。圖中所示之洗氣瓶有三：I 盛濃硫酸，II 盛 10% 氫氧化鈉之溶液，III 亦盛濃硫酸，為使乙烯乾燥之用。應加注意者，最後之洗氣瓶 (III)，須於乙烯之發生準確調整後，始與三口瓶相連接。

燒瓶 C 中先置鉛 25 g，及乙醇 25 g，與濃硫酸（比重 1.84）150 g 之混液，然後慎為加熱。迨發生之乙烯氣流，已均勻一致，乃將洗氣瓶 III 與預置一氯化硫 20 g 之三口瓶接連。同時自滴漏斗 D 將乙醇 150 g 與濃硫酸 300 g 之混液，徐徐滴至 C 瓶中。

於乙烯通入 A 瓶時，隨時自滴液漏斗 B 續加一氯化硫 30 g，並將三口瓶浸於水槽內，使溫度保持於 30—40°C 之間。如是通入乙烯，約歷四五小時。

反應完畢後，將三口瓶搖動，徐徐加入 200—300 cc 之熱水，使過量之一氯化硫，盡行分解。乃傾出水液及除去析出之硫，其油液續

以熱水洗滌二三次，至水層不現混濁狀而止。

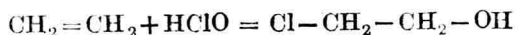
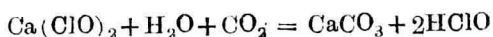
然後分出其油液，置水浴上煮沸約一二小時，徐徐冷卻，以玻璃棉濾淨析出之硫。最後用分餾法，於減壓下蒸餾之，集取其在 15—16 mm 壓力下於 108—118°C 蒸出之部分。

**工業製造** 工業上芥氣之製造法不一，要皆基於上述 Meyer 與 Guthrie 二氏之二種原始方法。

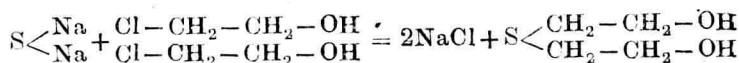
根據 Meyer 之方法（是法於 1914—1918 年大戰期間，德國採用甚久，故亦以『德國方法』名之），製造時之各步驟，可以下列綱目示之：



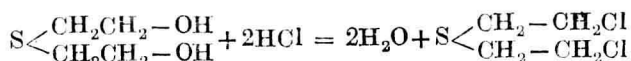
b. 氯乙醇 (Äthylenchlorhydrin) 之製備：



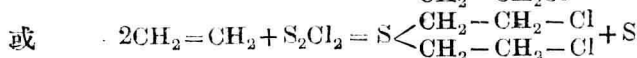
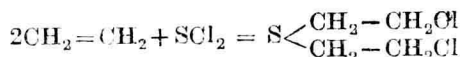
c. 二 羥 二 乙 硫 之 製 備：



d. 二 氯 二 乙 硫 之 製 備：



Guthrie 之方法，協約國多採用之，故亦名『協約國方法』，其法頗簡，即使乙 烯 與 氯 化 硫 作 用 而 成：



**Meyer 之方法** a. 乙 烯 之 製 備 乙 醇 之 蒸 汽 通 過 灼 熱 至 350—400°C 之 氧 化 鋁，即 得 乙 烯。是 項 去 水 作 用 可 以 下 式 表 之：



先 將 乙 醇 通 過 溫 熱 至 80—90°C 之 蛇 形 管 使 其 氣 化。然 後 導 至 貯 有 催 化 劑 而 浸 於 熔 融 硝 酸 鉀 鍋 內 之 銅 管 中。其 反 應 產 物 先 經 冷 凝 器，使 水 及 乙 醇 凝 成 液 體，繼 將 乙 烯 洗 淨 使 之 乾 燥 而 後 盛 於 貯 器 中。

b. 氯 乙 醇 之 製 備：〔關 於 製 備 時 最 適 宜 之 狀 況，可 參 閱 G. Bozra, *Giorn. Chim. Ind. Appl.* (1930) S. 283〕 是 項 反 應，在 大 鐵 筒 中 進 行，該 筒 之 內 壁 搪 鉛，外 以 軟 木 包 裹。筒 中 先 加 水 5 M<sup>3</sup> 及 適 量 之 漂 白 粉，俾 可 放 出 氯 500 千 克。乃 將 是 項 混 劑 用 力 攪 動，先 通 入 二 氧 化 碳 (約 20 M<sup>3</sup>)，使 一 部 分 之 次 氯 酸 析 出，繼 則 單 獨 通 入 乙 烯，至 飽 和 爲 止。最 後 將 乙 烯 與 二 氧 化 碳 之 混 合 氣 通 入，使 漂 白 粉 之 作 用 完 畢。是 項 反 應，須 在 可 能 之 最 低 溫 度 進 行，通 常 約 在 5—10°C 之 間。製 得 之 溶 液 乃 於 特 製 之 蛇 形 冷 凝 器 中 以 鹽 水 沖 洗 之。

當 吸 收 乙 烯 之 作 用 完 畢 後，將 其 產 物 送 至 濾 壓 機 (Filterpresse) 濾 去 碳 酸 鈣。由 是 所 得 之 溶 液 中，約 含 氯 乙 醇 10—12%，然 後 用 水 汽 蒸 餾 之，可 得 含 氯 乙 醇 約 18—20% 之 溶 液。

c. 二 氫 二 乙 硫 之 製 備 於 上 述 製 成 之 氯 乙 醇 溶 液 中，加 入 計 算 量 之 硫 化 鈉，熱 至 90—100°C。然 後 將 其 混 劑 抽 入 蒸 發 器 中，重 行 加 熱，使 水 分 全 部 驅 出。由 是 製 得 之 二 氫 二 乙 硫 過 濾 後，于 減 壓 下 蒸 餾 之。

d. 芥 氣 之 製 備 二 氫 二 乙 硫 之 氯 化 作 用，於 高 約 2.5 m，直 徑 約 2.8 m 之 鑄 鐵 圓 筒 中 進 行。該 筒 之 內 壁 搪 鉛，並 有 特 殊 之 裝 置，俾 可

用水或蒸汽使之加熱。氯化時所需之氯化氫，須先通過濃硫酸，而後導入二羥二乙硫中，方可使其全被吸收。於反應時，溫度須保持於 $50^{\circ}\text{C}$ . 左右。反應器內乃生成二層，其一為油狀沉重之液體，即含溶有芥氣之二羥二乙硫，其上層則為鹽酸之水溶液。反應完畢後，將油層鼓入塗鉛之鐵鍋中，其內裝鉛製之熱氣管，上接一鉛製之冷凝器，並與真空抽氣機相連。乃於減壓下(60—70mm)蒸餾之，使水分出。其油狀之剩餘物，於乾燥後，在混合器中以適宜之溶劑處理之。

**Guthrie 之方法** 此法於實驗室中製造少量芥氣時，頗為簡易。雖初時於工業上應用有特殊之困難，幸不久即由英美化學家之研究，迅予解決矣 [ A. Green, J. Soc. Ch. Ind. 38, 363, 469 (1919); S. Gibson u. Pope, J. Ch. Soc. 117, 271 (1920) ]。工廠中製造及大戰時採用之方法 [關於法國製法之記載，可參閱 Giua, *Chemica degli aggressivi Chemici Torino* 1931, S. 68 f. ]，亦有數種。俟後 Lewin-stein 演繹繼續製造法 (beibehaltene Herstellungsverfahren)，美國 即最先採用，迨公開後協約國亦多用之。

依是法製造芥氣，須用鐵或鋼製之搪鉛圓筒，有雙層壁，其一直徑為 250 cm，另一較高者直徑為 425 cm，中置攪動器及二列蛇形冷凝管。器上有蓋，可以關閉，上裝通氣管 16 支，均插至離底約 30 cm，為通入乙炔之用。

製造芥氣時，圓筒中先置適量之一氯化硫，使通氣管之一端浸入其中。然後通入乙炔，其速率務須調整，使反應物之溫度保持於 $30-35^{\circ}\text{C}$ . 之間。同時徐徐加入少量之氯化硫。每用乙炔 600 仟克則需一氯化硫 1200 仟克，是項反應所需之時間，約為 8 小時。反應完竣後，

將其產物抽出，並用分離器(Abscheider)，使與析出之硫分開。

**物理性質** 純淨之芥氣為無臭之油狀溶體，在常壓下沸於  $217.5^{\circ}\text{C}$  [該值係根據 Meyer 所定者，其他研究者如 Vedder, Hanslian 等，定得芥氣之沸點為  $219.5^{\circ}\text{C}$ 。是項數值之不同，蓋因芥氣於常壓下煮沸時，亦起分解故也。根據 Flury 與 Wioland，則芥氣在 75 mm 水銀柱壓力下之沸點為  $108-109^{\circ}\text{C}$ ]，熔於  $14.4^{\circ}\text{C}$  [關於芥氣熔點之記載甚多：如 Meyer(1887)所定者為  $12^{\circ}\text{C}$ ，Gibson 與 Pope(1919)， $13-13.5^{\circ}\text{C}$ ，Gombert (1919) $14.5^{\circ}\text{C}$ ；Delepino 及 Flury(1920)， $14-14.5^{\circ}\text{C}$ ；Fries(1921)， $13-14^{\circ}\text{C}$ 。本文採用者為完全純淨之芥氣之溶點，即  $14.4^{\circ}\text{C}$ 。] 芥氣之工業製品為棕色，具如芥子(Senf)之特臭。不純淨之芥氣，其熔點較純淨者為低，並因含雜質之不同而異。其溶解熱為 25 卡。

Gibson 與 Pope 算得芥氣之折光率為  $N_D = 1.53125$ 。其膨脹係數為 0.000881。其固體之比重，在  $0^{\circ}\text{C}$ 。時為 1.362 (Vedder) 在  $13^{\circ}\text{C}$ 。時為 1.338 (Fries)。

芥氣在各溫度時之比重及相當之比容如下表：[Wilkinson u. Wernlund, J. Am. Ch. Soc. 42, 1382(1920)]:

溫度 $^{\circ}\text{C}$ .	比重	比容
15	1.2790	0.781
20	1.2741	0.735
25	1.2683	0.783
30	1.2635	0.491
35	1.2584	0.795

40	1.2531	0.798
50	1.2426	—
75	1.2158	—
90	1.1996	—

芥氣之汽壓爲 5.4, 其算法即將芥氣 1 升之重量 (7.09g), 以空氣 1 升之重量 (1.293 g) 除之。

其在各溫度之氣壓, 可由下式計算而得:

$$\log p = 8.0425 - \frac{2612.8}{273 + t}$$

下表同列在各溫度時實驗測定之汽壓, 及由上式所得之計算值 [Mumford u. Mitarb., J. Ch. Soc. (1932), S. 589], 並示相當溫度之揮發度 [Vedder, loc. cit.]:

溫度 °C.	汽壓 mm Hg		揮發度 mg/liter
	實驗值	計算值	
0	0.020	0.035	0.28
10	0.051	0.055	—
15	0.079	0.075	0.401
20	0.115	0.115	0.625
25	—	—	0.958
30	0.23	0.225	1.413
35	—	—	2.135
40	0.45	0.45	3.66
50	0.85	0.83	—
60	1.52	1.55	—

固態芥氣之汽壓及揮發度, 均極低小, 依 Vedder 所定者如下:

溫度 °C.	汽壓 mm Hg	揮發度 mg/Liter
-17.8	0.0045	0.045
0	0.031	0.28

雖芥氣之比熱甚小(0.330卡),汽化熱又低(80卡),但因其汽壓低小,及蒸發頗緩,故該劑之持久性特強,尤以穩定區域,如森林密樹,草叢中為然。

芥氣微溶於水,溫度升高,則增加其溶解度。〔J. Pharm. Exp. Ther. 12, 393(1919)〕曾示芥氣在水中之溶解度如下: 0.6°C. 時為 0.033%, 10°C. 時為 0.07%。據法國之記載〔Boulin u. Simon, C. R. 170, 845(1920)〕, 在 25°C, 為 0.047%, 而美國之記載〔Wilson, J. Am. Ch. Soc. 44, 2867(1922)〕則為 0.069%。

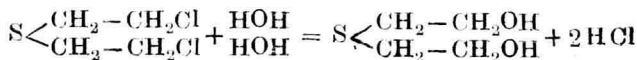
芥氣可溶于各種烴類〔Thompson u. H. Odeen, J. Ind. Eng. Ch. 12, 1057(1920)〕及有機溶劑中, 如石油(在 26°C. 以上可任意溶和), 汽油, 四氯化碳, 氯苯, 乙醇(在 15.6°C. 以上方可)〔Thompson u. Black, J. Ch. Soc. 43, 877(1921)〕, 乙醚, 二硫化碳, 二羥二乙硫, 甘油及脂肪等均是。

芥氣亦能溶解於氯化苦中〔Lindemann, Yperit, S. 74, Warschau (1929)〕, 又能被橡皮吸收。

**化學性質** 在尋常溫度時芥氣為極安定之化合物。惟于加熱後, 則分解成鹽酸及一毒害性極強之催淚氣體, 其構造式迄尚未明。

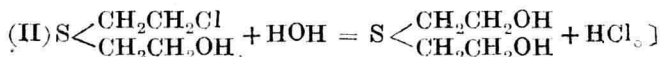
於 150°C. 分解即行開始, 至 500°C 則完全分解。

芥氣遇水, 在尋常溫度時亦被水解, 生成  $\beta, \beta'$ -二羥二乙硫及鹽酸:



是項性質，在戰前參考文字中尚無提及，而於軍事觀點上頗為重要。關於是項性質現已公開之最初研究，當推 1918—1919 年 Hopkins. [J. Pharm. Exp. Ther. 12, 393, 403(1919)] 之工作。是後 Rona [Z. f. ges. Exp. Med. 13, 16 (1921)] 與 Wilson [J. Am. Ch. Soc. 44, 2867—2878(1922)] 亦相繼發表。

因知芥氣之水解為可逆反應〔惟根據 Wilson 最新之實驗，察知是項水解作用，有二種不同之反應，其一為可逆而另一則否：



此即謂在某一定溫度時，水解產物與未水解之物質，可到達平衡。且其水解速度每受各種因子之影響，如作用時間，溫度，酸之數量，鹼及水解產物之存在，及芥氣在水中之擴散度 (Dispersionsgrad) 等，是項速度之大小，則可由量定溶液之酸質，離解氯之數量或導電性之改變而測定之。

溶解於水中之芥氣，在 20—21°C. 時之水解作用，與作用時間之關係，如下表(Hopkins)：

時 間 (分鐘)	被水解之芥氣 (%)
0	0
10	50
20	70



30	79
40	84
50	85
60	85

關於芥氣之散播狀態，對於水解之影響，Wilson 之研究，曾示含有芥氣之水中，加入磺化 (Sulfonierete) 之植物性或動物性油之鹼溶液，則因芥氣之擴散度增加，而水解殊速。

### 芥氣分子中硫原子之反應

**對氧化劑之作用** 芥氣與一般硫醚相似，對於氧化劑，如硝酸，過氧化氫，高錳酸鉀，鉻酸混劑等之作用，則在硫原子上加結一個或二個氧原子，成相當之亞磺 (Sulfoxyd) 或磺 (Sulfon)：



芥氣之亞磺，可依 Gibson 與 Pope [ *J. Ch. Soc.* 117, 271 (1920) ] 之方法製成。將芥氣與濃硝酸 (比重 1.40) 同熱，以水稀釋之，則磺析出，為白色沉澱。然後於 60% 乙醇中重行結出，乃得無色鱗形之小結晶，熔於 110°C。此物不易溶於水，在 20°C. 100 cc. 水中僅溶 1.2 g。於乙醇 (在 20°C. 100 cc. 乙醇中可溶 4.3 g)，苯，醚，丙酮，磺酸，二硫化碳及三氯甲烷中，則溶解較易 [ Helfrich u. Reid, *J. Am. Ch. Soc.* 42, 1408 (1920) ]。

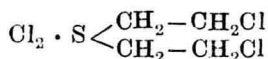
Steinkopf [ *Ber.* 53, 1007 (1920) ] 曾述芥氣亞磺之製備法如下：

將 23 g. 30% 之過氧化氫，徐徐加於冷卻之芥氣溶液中 (芥氣 32 g. 溶於 100 cc. 乙酸中)，反應頗劇，並放出熱量，使之冷卻，靜置後，以

水稀釋之，即得亞碲析出。Marshall 與 Williams [J. Am. Ch. Soc. 42, 1208 (1920)] 又察知該物對於皮膚並無糜爛作用。

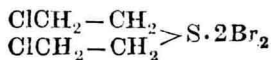
芥氣或其亞碲氧化時可得相當之碲。Steinkopf [loc. cit.] 之製法如下：將芥氣 20 g 溶於 100 cc 稀乙酸中（水與冰乙酸之比為 1:1），加入高錳酸鉀 30 g 之飽和水溶液，及 20 cc 稀硫酸。靜待其反應完畢，通入二氧化硫，使過量之高錳酸鉀分解，則碲即析出。為無色之結晶，熔於 52°C，在 14—15 mm 水銀柱時，沸於 179—181°C。惟據 Helfrich [loc. cit.] 所述，其熔點為 56°C，在 20 mm 水銀柱時，沸於 183°C。該物不易溶於水（100 cc 水中，在 20°C 時僅溶 0.6 g，在 100°C 時溶 2.4 g），分解亦殊緩。易溶於乙醇（在 20°C 100 cc 乙醇中可溶 7.1 g），醚及三氯甲烷等。Helfrich 與 Reid 曾將芥氣之亞碲與鉻酸混劑加熱處理之，製成相當之碲。

**與氯之作用** Lawson 與 Dawson [J. Am. Ch. Soc. 49, 3119 (1927)] 曾將芥氣在四氯化碳中之溶液，冷至 -5°C。通入氯氣流，而製得如下式之氯化物：



為白色針形結晶，在尋常溫度時，亦不穩定。

**與溴之作用** 芥氣與溴，作用亦易。Gibson 與 Pope [loc. cit.] 將芥氣在三氯甲烷中之溶液，以溴處理之，製得不安定之加成物，其色橙黃，化學式為

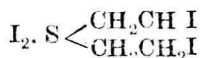


自行改變而成低溴化物：



爲黃色之粉末，熔於 43—44°C，與氫氧化鈉作用，則成亞礆。

**與碘之作用** Lindemann〔Yperit, S. 47, Warschau (1929)〕曾製得四碘衍生物，其化學式爲



俗稱『四碘芥氣』（“Tetraiod-Yperite”）可作殺菌劑之用。

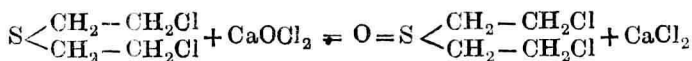
**與氟之作用** 各種書報中尙無芥氣與氟生成加成物之記載。

**與一氯化硫之作用** 芥氣與一氯化硫反應後生成之化合物，如下式〔Liebermann, loc cit.〕：



與芥氣與氯之作用而成者相同。爲白純針形結晶，在尋常溫度時，不甚安定。

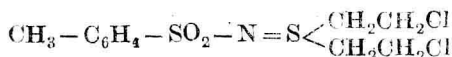
**與漂白粉之作用** 乾燥之漂白粉易與芥氣相作用，芥氣則被氧化而成亞礆。其反應式如下〔Meyer, Der Gaskampf S. 406, Leipzig (1925)〕：



是項反應，發生熱量極多，並放出氯化氫，芥氣之蒸汽，及構造尙未確定之產物。惟因溫度升高過多，每與可燃物（乾草，紙等）自行著火，故用漂白粉消毒時，先將其混入水中。

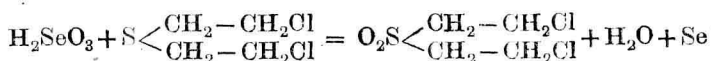
**與氯胺之作用** 芥氣與氯胺 T (Chloramin T, 爲對甲苯磺醯氯胺

之鈉鹽, Natriumsalz des p-Toluolsulfochloramids,  $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{NaNCl}$  之作用甚易, 生成如下式之加成物:



是項化合物含四價之硫原子。依據 Mann 與 Pope (J. Ch. Soc. 121, 1054 (1922)) 所述,  $>\text{S}=\text{N}-$  團可當作『硫亞胺』(“Sulfimin”)。上項反應於冷時亦可發生。Mann 與 Pope 曾將芥氣 17.1 g 與氯胺 38 g. 之水溶液, 一同攪動, 於一小時後析出白色之小結晶, 熔於  $144.6^\circ\text{C}$ 。

**與亞硒酸之作用** 芥氣與亞硒酸 (seleniger Säure) 反應時, 則依下式而還原成硒 (Selen):



析出之硒成橘紅色之混懸液。Yablich 曾將亞硒酸之硫酸溶液, 用作芥氣之反應劑。

### 芥氣整個分子之反應

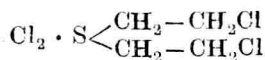
**與氯之作用** 1922 年 Mann 與 Pope (loc. cit.), 1927 年 Lawson 與 Dawson (J. Am. Ch. Soc. 49, 3119 (1927)), 及最近 Mumford 與 Cole Philips (J. Ch. Soc. (1928), 155) 等曾詳細研究芥氣對於氯之化學行爲。

Mann 與 Pope 於尋常溫度時, 曾自芥氣與氯之作用, 製成下列諸化合物:

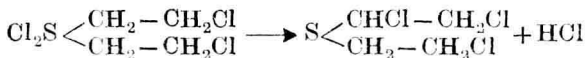
化合物中含有氯原子之數量	分子式	比重	沸點 $^\circ\text{C}$ (15mmHg)
3	$\text{S} \begin{matrix} \text{CHCl}-\text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl} \end{matrix}$	1.4219	106-108

4	$S \begin{matrix} \text{CHCl} - \text{CHCl}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{Cl} \end{matrix}$	1.5411	123-125
6	$S \begin{matrix} \text{CCl}_2 - \text{CCl}_3 \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{Cl} \end{matrix}$	1.6944	160-161

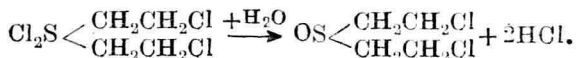
Lawson 與 Dawson 察知芥氣於氯化時，最初之產物即為含有四價硫之加成物：



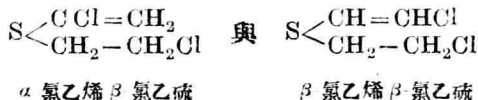
惟因該物不甚安定，故大部分即轉變成  $\alpha \beta \beta^2$ -三氯二乙硫，如下式：



一小部分則成亞磺及鹽酸：



同時 Lawson 又察知生成之三氯衍生物，亦不安定，且重行失去一分子之氯化氫而成二種異構式之乙烯化合物(Vinylverbindung)：



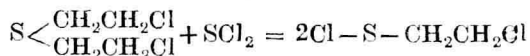
該二物仍含二個氯原子，雖與芥氣同，惟並無芥氣之糜爛特性 [Lawson u. Dawson, Vedder]。

**與氯化硫之作用** Gibson 與 Pope [J. Ch. Soc. 117, 271 (1920)] 及 Mann 與 Pope [ebenda 121, 594 (1922)] 曾研究芥氣對於氯化硫之作用，是項反應可分為二類，其一為芥氣與一氯化硫之作用，其二為二氯化硫之作用。

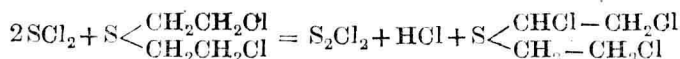
芥氣與一氯化硫之作用，無催化劑之存在，進行極緩；若加鐵以作

催化劑，則作用頗速。其反應產物，為鹽酸，硫，及含有三氯與四氯衍生物之混合液。

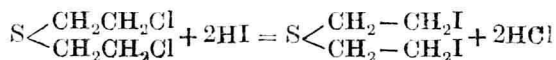
芥氣與二氯化硫之作用即在  $0^{\circ}\text{C}$ . 時亦甚劇烈。且其反應，不論二者數量之比例如何，進行頗猛，並常有熱量放出。其生成之產物，則因二者數量之不同而異。若用少量之二氯化硫，則依下式而得氯化氯乙硫 ( $\text{Cl-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$ ):



若有過量之二氯化硫存在時，生成一氯化硫，鹽酸，及三氯衍生物如下式：

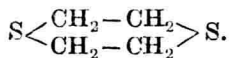


**與碘化氫的作用** 芥氣與碘化氫作用時，分子中二氯原子，被碘取代而成二碘二乙硫：

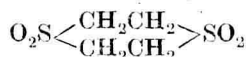


Grignard 試探芥氣之方法，即以芥氣與碘化鈉之作用為根據。

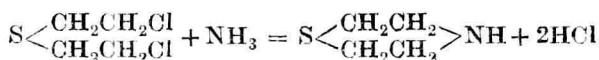
**與硫化鹼的作用** 芥氣與硫化鈉(或鉀)作用甚易，生成式〔次乙硫〕(Diathylendisulfid 1,4 二硫陸圓，亦名 Dithian)，其分子式為：



該物為白色結晶，熔於  $112^{\circ}\text{C}$ .，毫無毒性。1886 年 Meyer〔Ber. 19, 3259(1886)〕首先發見此物，若以過氧化氫之酸性液處理之，可製得相當之磺〔Fromm-Ungar, Ber. 56, 2286(1923)〕其分子式如下：

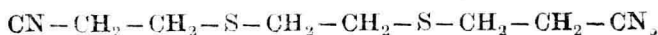


**與氨的作用** 芥氣在  $150^\circ\text{C}$  時與氣體氨之作用殊不易。惟與氨之醇液，在  $60^\circ\text{C}$ . 加壓下，變成 1,4 硫氮陸圍 (1,4-Thiazan)，如下式 [Fromm-Ungar, loc. cit.]:

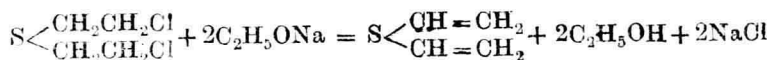


為無色液體，具吡嗪之臭氣。在 158 mm 壓力下，沸於  $169^\circ\text{C}$ 。與水及常用之有機溶劑均可混和。在空氣中，發生煙霧，並能吸收二氧化碳。

**與氰化鉀之作用** 芥氣與氰化鉀之作用，並不生成二氰二乙硫，而析出熔於  $91^\circ\text{C}$ . 之結晶物，其分子式為  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_2(\text{CN})_2$ ，據 Davies 等 [W. Davies, J. Ch. Soc. 117, 299 (1920); Glarke, ebenda, 101, 1585 (1912)] 之研究，其構造式或為

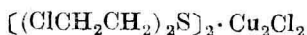


**與乙醇鈉之作用** 芥氣與乙醇鈉之作用，生成二乙烯硫 (Divinylsulfid) [Helfrich u. Reid, J. Am. Ch. Soc. 42, 1219 (1920)]，其反應式如下：



是項反應，據 Helfrich 與 Reid 稱述為定量之轉變。

**與金屬鹽之作用** 芥氣與各種有機硫化物相似，亦易與重金屬鹽相作用。例如與氯化金 (或鉑) 生成不溶於水之化合物，可作芥氣之定性指示劑之用；與氯化銅 (或汞) 則成安定性之加成物：

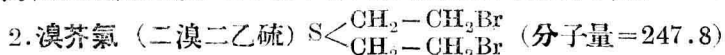


可作芥氣定量測定之用。

芥氣可以製成各種縮合物，如與酚，硫酚，硫醇，芳香族胺等。是類化合物之物理，化學，及生理上之性質，已有人研究之〔Helfrich, u. Reid, J. Am. Ch. Soc. 42, 1208, 1232(1920)〕。

**與金屬之作用** 純淨之芥氣，在尋常溫度，尚不易侵蝕鋼，鐵，鉛，銅，青銅，鋁，鋅等。在高溫度(100°C左右)對於鋼之侵蝕尚微，而對於鋁，鉛及黃銅亦無作用〔Gibson u. Pope〕。

含有雜質之芥氣對於砲彈內壁之作用，W. Felsing 與 H. Odeen〔J. Ind. Eng. Ch. 12, 1063(1920)〕曾詳加研究。察知依Lewinstein方法製成之芥氣，裝填砲彈八日之後，其內部壓力已增至2氣壓。芥氣分解之程度甚微，可略而不計，惟其酸度則增加約1%。



是劑於戰後研究，始知可作戰劑之用〔Müller〕。

**製備**〔Steinkopf u. Herold, Ber. 53, 1011(1920)〕於接有回流冷凝器之燒瓶中，置二羥二乙硫 50g，及三氯甲烷 200 ccm，使之溶解。然後加入三溴化磷 200g，置水浴上加熱約三小時，使溴化氫完全驅出。冷卻後，在真空中蒸去三氯甲烷。將其剩餘物傾入冰水中，以醚提取之。取出醚溶液，使之乾燥，最後蒸發去醚，而於減壓下分餾之。

**物理性質與化學性質** 溴芥氣為白色結晶，熔于31—34°C。〔Steinkopf〕在常壓下沸於240°C，而同時分解，在1 mm 壓力時，沸於115.5°C，在25°C. 時，比重為2.05。因知較芥氣約重二倍。不溶於



水，易溶於醇，醚，及苯中。

在 20°C 時，揮發度約為 400 mg/M<sup>3</sup>。與芥氣相似，遇水後分解甚速 [Müller, Die Chemische Waffe, S. 84 und 111, Berlin (1932)]。不純淨之溴芥氣，為棕色之油，在常壓下蒸餾，因其自行分解，故不能使之提淨。

溴芥氣在空地上之黏着性，如遇乾燥之天氣，似較芥氣為佳。

其生理上之作用，據 A. Meyer [C. R. 170, 1073—75 (1920)] 稱述，較芥氣為弱。

3. 碘芥氣 (二碘二乙硫),  $S \begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}_2\text{I} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2\text{I} \end{matrix}$  (分子量 = 341.8)

是劑之毒害性頗強，惟于 1914—1918 年大戰期間，未曾應用耳。1920 年 Helfrich 與 Reid [J. Am. Ch. Soc. 42, 1208, 1232 (1920)] 曾自芥氣與碘化鈉醇液之作用，製得是物。

若芥氣以 Grignard 反應劑處理之，亦得碘芥氣。

**製備** 依據 Grignard 與 Rivat [Ann. d. Chim. (9) 15, 5, (1921)] 之方法，碘芥氣可自芥氣與碘化鈉之酸性液，在 60°C 時相作用而製成。可將所得之產物傾入水中，則析出結晶之沉澱，重復結晶而得純淨之碘芥氣。

**物理性質與化學性質** 碘芥氣為無色棱形結晶，熔於 62°C. [Grignard]。

不溶於水，可溶於常用之有機溶劑中。以鹵類處理之，水解殊速。與氧化劑作用，則成相當之亞磺(為白色結晶，熔於 104.5°C.) 或磺(白色之小結晶，熔於 203°C.)。

## 硫 醚 之 分 析

近日已有多種反應劑，可用以試探芥氣之存在，茲分述如下。

**高錳酸鉀** 加一滴硫酸使之酸化之高錳酸鉀溶液(0.003%)，遇含有芥氣蒸汽之空氣，即行褪色。據 Spica (Gazz. Ch. It. 49 299 (1919)) 稱述，芥氣最少之數量可使該溶液顯示褪色者，約為 0.15 mg.

**$\beta$ -萘酚** 當氣態之芥氣，通入  $\beta$ -萘酚之強鹼性醇溶液中時，生成沉下極慢之沉澱。是項  $\beta$ -萘酚之溶液，可依下法配製，即將 100 ccm 50% 之氫氧化鈉溶液，加至 1 ccm 10%  $\beta$ -萘酚之醇溶液中。惟因該溶液放置稍久，漸呈棕色；故平時須將醇溶液與鹼溶液分別貯藏，而於臨用時始行混合。

試探時如芥氣之濃度極為低小，則氣體試樣之通過該項溶液，需歷 10—15 分鐘之久。

是項試劑可以試探 0.06 mg 之芥氣。

**剛果紅試紙** 用剛果紅試紙(Kongorotpapier)以試探芥氣，即利用芥氣與濃硫酸之分解作用，而試探其生成之鹽酸。

應用此法以試探時，可將氣體試樣通過盛濃硫酸之洗氣瓶（保持於 55°C），然後與剛果紅試紙相接觸。

**碘鉑化鈉試紙** 該試紙與芥氣相遇，則其原有之紅色改變成紫色。紫色之深淺，當視芥氣之濃度而異，是項試紙即於臨用時，將濾紙片浸以碘鉑化鈉 (Natriumplatinjodid) 之水溶液而成。故于試探芥氣之存在時，即以潮溼之試紙曝於氣體試樣中。其敏感度為

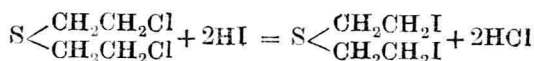
0.02 mg (Spica)。

是項反應劑不甚敏感，又非特效之反應，故廣場中試探時，鮮有用者。

在 1914 - 1918 年大戰期間，普遍應用之反應劑，有下列數種：

**Yablich 之方法** [J. Am. Ch. Soc. 42, 266, 274 (1920)] 此法為美國化學戰務局所定，故該國多用之。其所依據之事實，即含有芥氣之空氣通入亞硒酸之稀硫酸溶液中，可析出硒元素之紅色沉澱。一般戰劑，均無是項之正反應，惟據述肺類 (Arsine) 則有之，且其反應較芥氣為易。敏感度為 0.005 mg/liter 空氣 [Flury-Zernik, Schädliche Gase, S. 367, Berlin (1931)]。

**Grignard 反應** [V. Grignard, Rivat, Schatchard, Ann. d. Chim. (9) 15, 5 (1921)] 是項反應，若稱芥氣之特效試探。為 Grignard 於 1918 年發明，而至 1921 年始行發表。其試探法即基於有機化學中常用之雙分解作用：



使芥氣成碘芥氣而析出黃色之結晶。

Grignard 又定得最佳之狀況，使其反應最為敏感而又無需迅即加熱。

試劑之配製：

碘化鈉	20 g.
硫酸銅溶液 7.5%	40 滴
亞拉伯樹膠溶液 35%	2 ccm.

水

200ccm.

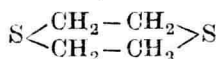
試劑中硫酸銅之加入，可使反應進行加速；樹脂溶液則使碘芥氣之沉澱，不成結晶而成膠質溶液。

試探時，即將空氣試樣通入依上法配製之試劑中。若有芥氣存在，則成碘芥氣之黃色沉澱。據 Grignard 稱述芥氣之濃度為 0.1 mg/liter 時，通氣 4 分鐘，即可試出。除脂肪族酮類及二氯化異氰苯外，其他毒劑，如氯甲酸之一，二，三氯甲酯，氯化苦，溴甲基苯，丙烯醛，芳香族酮類，均無是項反應。

戰後 Spica [Gazz. Ch. It. 49, 299-302(1919)] 又得芥氣之試探法二，茲述之如下：

a. 30% 過氧化氫之酸性溶液 將含有芥氣之空氣通入是項溶液中，則通氣管內先行結出無色針形之結晶，繼則全部溶液中亦有生成。

b. 硫化鈉溶液 當含有芥氣之空氣通入硫化鈉溶液中時，即生成式〔次乙硫〕之白色沉澱：



實際施用 Spica 之方法時，應用 4—5mm 闊之 U 形管，其彎曲處成一小球形，為放置試劑之用。當空氣試樣通入時，即將試劑攪動而生成特殊之混濁狀。惟所憾者此二法之敏感度尙未確知耳。

## 在空氣中芥氣之定量測定

Yablich 之比色法 (Yablich u. Mitarb., J. Am. Ch. Soc. 42, 266,

274(1920)] 此法即利用芥氣與亞硒酸反應後所生成之紅色硒元素之混懸液。是項混懸液之密度，可用比色法測定之。分析時所用之亞硒酸溶液，即得  $S_2O_2$  1 g 溶于 100 cc 稀硫酸 (1:1) 中而製之。

實施此法時，將氣體試樣通入溫熱至  $85^\circ C$  之該項溶液中，歷 10 分鐘，於冷卻後，用比色法與標準液相比，即定得空氣中芥氣之含量。

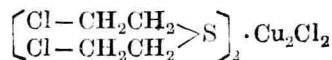
Hopkins 之電導法 (Potentiometrische Methode) Hopkins [J. Pharm. Exp. Ther. 12, 393, 403(1919)] 另訂空氣中微量芥氣之測定方法。其法使芥氣與  $35^\circ C$  之溫水發生水解作用，然後用電導法測定其溶液中氫離子之濃度 (即  $P_H$  值)。

實施此法時，將氣體試樣用聯列二小管通入保持於  $35^\circ C$  之溫水中。由芥氣水解而定出其氫離子之濃度 (以甲基紅為指示劑)，然後核算空氣中芥氣之含量。

芥氣 (工業製品) 之定量測定 普通用以測定工業製造之芥氣，即將工業產品於減壓下 (40 mm) 蒸餾，集取其沸於  $125-130^\circ C$  之部分。由所得之體積，核算其產品之近似純淨度，此法迄今仍多用之。

此外用於分析者，則有下列二法：

1. Hollely 之方法 [J. Chem. Soc. 117, 898(1920)] 此法即以芥氣與氯化亞銅生成複鹽之特性為根據。其複鹽之分子式為：



分析方法：將準確稱定之試樣 (約 1 g)，置於 100 cc 具密閉塞之玻璃瓶中，加入 10 cc 特製含有鹽酸之氯化亞銅絕對醇溶液 (是項溶

液須於臨用時配合。先配成含 10% 鹽酸之絕對醇溶液，然後於 50 cc. 該溶液中，溶入純淨之氯化亞銅 5 g.)，密閉其瓶，搖盪約 10 分鐘，無須加熱，芥氣已能完全溶解。乃浸入水中使之冷卻，徐徐搖動，並自滴管滴入 5% 之氯化鈉水溶液 50 cc. 則其複鹽析成無色細針形之沉澱。靜置片刻，以玻璃棉過濾之，將其濾液盛於乾燥之玻璃瓶中，然後依下法測定濾液中過量之氯化亞銅。

用吸量管取濾液 30 cc. 置入 250 cc. 之燒瓶中，加 20% (容量計算) 之過氧化氫 5 cc. 則一價銅被氧化而成二價銅，乃將是液煮沸，並蒸發至乾，繼續加水及蒸發凡二次，務使過氧化氫全部驅盡。加水 50 cc. 及碳酸鈉至略有沉澱即止，並以稀乙酸一滴使之溶解。再加過量之碘化鉀，而以  $\frac{1}{10}$  N 硫代硫酸鈉溶液滴定其析出之游離碘質。

同法以所用之氯化亞銅醇溶液，加過氧化氫溶液 5—10 cc. 使之氧化，而作一空白試驗。

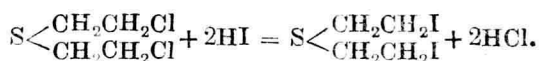
由上分析之結果，即可依下列算法測定試樣中芥氣之百分數：根據生成複鹽之方程式，銅 127 g. 相當于芥氣 318 g.；而 1 cc.  $\frac{1}{10}$  N 之硫代硫酸鈉溶液，又相當于 0.00635 g 之銅，亦即相當于 0.0159 g 之芥氣，乃得下式計算其百分數，

$$\text{芥氣}\% = \frac{(A-B) \times 0.0159 \times 100}{\text{試樣之重量}}$$

此式中，A 為空白試驗時 10 cc. 試劑所需  $\frac{1}{10}$  N 硫代硫酸鈉溶液之 cc. 數，B 為 10 cc. 含有芥氣之溶液，所需  $\frac{1}{10}$  N 硫代硫酸鈉溶液 (相當于過量之銅) 之 cc. 數。

所宜注意者，10 ccm 氯化亞銅溶液與 50 ccm 5% 氯化鈉溶液混合時，其總容積為 59.5 ccm，而非為 60 ccm。

2. Grignard, Rivat 與 Schatchard 之方法 [Grignard u. Mitard., Ann. d. Chim. (9) 15, 5-18 (1921)] 此法即根據芥氣與碘化氫之酸性溶液而生成碘芥氣之作用：



然後測定其過量碘化氫之數量。

### 分析方法

a. 先行測定所用碘化氫溶液中碘之總量。其法於一燒瓶中，先置冰乙酸 15 ccm，繼自滴定管滴入 5 ccm 45% 之碘化氫溶液。於瓶口上插一直立之空氣冷凝管，管之上端向外穿曲，俾免塵灰之墮入。乃將該瓶置水浴上加熱至 70°C.，歷 15 分鐘。待其冷卻後，加水使成 500 ccm。然後取出該液 50 ccm，加 10 ccm. 10% 之亞硝酸鈉溶液，使所含之碘質，盡行析出。

析出之游離碘，可用四氯化碳提取之（第一次用四氯化碳 20 ccm. 續用 10 ccm. 提取四次）。乃將其提取之溶液，傾入貯有 100 ccm. 蒸餾水之大瓶中，用力搖攪而洗淨之。傾出洗滌用之水，另以少量之四氯化碳，將水中之碘抽出，而併入原有之碘溶液中，然後用硫代硫酸鈉溶液滴定之（以澱粉為指示劑）。

$A_0$  為所需  $\frac{1}{10}$  N 硫代硫酸鈉溶液之 ccm 數。

b. 與(a)同。於乙酸溶液中加入準確秤定之芥氣約重 1 g (Pg.)。先加熱，然後使之冷卻。乃將瓶中之液體及結晶，一併傾入 500 ccm.

之量瓶中，該瓶內預置水 200 ccm. 及四氯化碳 100 ccm.

用力搖盪，使芥氣全部溶液，繼加蒸餾水至其刻度，再行搖盪，而使之均勻。靜置片刻，待其二種液體自行分開後，於水層中取出 50 ccm. 之溶液，加亞硝酸鈉使碘質游離，而依上法滴定之。

$A_1$  為所需  $\frac{1}{10}$  N 硫代硫酸鈉溶液之 ccm 數。

然後傾出瓶中所含之 100 ccm. 四氯化碳，並加少量之四氯化碳，將瓶中所含物洗淨，併入已傾出之四氯化碳中，而滴定其全部之游離碘質。

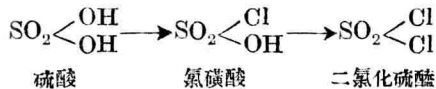
$A_2$  為所需  $\frac{1}{10}$  N 硫代硫酸鈉溶液之 ccm 數。

由是即可依下式計算芥氣之百分數。

$$\text{芥氣}\% = \frac{0.82}{P} [10A_0 + 1.5 - (8A_1 + A_2)]$$

### C 二氯化硫醯及硫酸脂

硫酸為雙鹽基性之酸，故生成之醯氯有二：氯磺酸及二氯化硫醯：

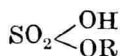


氯磺酸雖亦可視作硫酸之醯氯，但其最確切者當為二氯化硫醯。此類化合物與普通之醯氯相似，其氯原子之結合甚鬆懈，故常遇水而分解。事實上氯磺酸與水之作用甚易，二氯化硫醯則較緩。

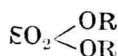
氯磺酸之毒性甚弱，故大戰時俱作發煙劑之用，而二氯化硫醯多與他種毒劑（如氯化氰）混合使用。

硫酸之酯相當于上述醯氯之二式，故亦有二類：





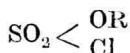
一烷酯



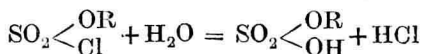
二烷酯

此類酯中僅硫酸甲酯及硫酸二甲酯，曾用作戰劑，其毒性頗強，對於呼吸器官及皮膚均有作用。可溶於水，且易水解而析出一個烷基團，尤以二甲酯為甚，凡與其他含有羥基之物質相遇，均有是項分解作用。故實驗室中及工業上常以硫酸二甲酯作甲基化劑（Methylierungsmittel）之用。

除上述之醯氯及酯外，硫酸亦能生成如下式之混合化合物：



此類化合物，可視作硫酸烷基酯之醯氯。惟不甚安定，與熱水或鹽溶液相遇，則析出鹵素而成硫酸烷基酯：



如上所述對於水解作用之性質，頗為重要。即謂酯類之烷基團易于分出，而此類硫酸烷基酯之醯氯則不然。因知後者之氯原子，可阻止其水解甚明。

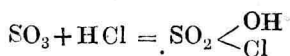
在 1914—1918 年大戰期間，氯磺酸甲酯與乙酯，曾用作戰劑。是類化合物因分子中氯原子之存在，故為強有力之催淚劑，惟其毒害性較硫酸酯為弱。

1. 氯磺酸 (Chlorsulfonsäure),  $\text{SO}_2 \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{OH} \end{matrix}$  (分子量 = 116.53)

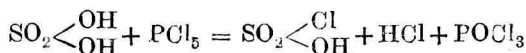
氯磺酸於 1914—1918 年大戰時，因其有毒性，故法德均曾以少量充作戰劑，惟其主要之用途則為發烟劑。法人曾使用氯磺酸與硫酸

二甲酯之混合物，名曰“Rationite”。

**製備** 氯磺酸易自氯化氫與硫酸酐之加成作用而成：



但亦可用酰氯之普通製法，由五氯化磷與硫酸之作用製成：



實驗室中，通常即依 Beckurts 與 Otto [Ber. 11, 2058(1878)] 之方法製備之。

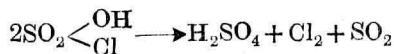
取一 300 ccm 之蒸餾甌，與冷凝器相接，甌中置含硫酸酐 38-40% 之發烟硫酸 200 g，自玻管通入氯化氫，該管自甌塞處插入，直達其底。迨吸收氯化氫之作用停止後，即可將生成之氯磺酸餾出。通常餾出者略呈黃色，故須重行分餾之。其產量與理論值頗近。

工業上亦可用實驗室中之製備法製造，即將乾燥之氯化氫通入發烟硫酸中，至飽和為止，然後以蒸餾處理而分出氯磺酸。

大戰時曾用光氣，四氯化碳，及發烟硫酸，製造大量之氯磺酸，以供發烟劑用。

**物理性質與化學性質** 氯磺酸為無色液體，在空氣中，因其分解成硫酸及氯化氫而發烟，尤以溼空氣為甚。

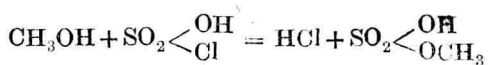
在 18°C 時比重為 1.776。沸於 153—156°C，是時略行分解。熱至 158°C 以上，則分解成硫酸，氯，及二氧化硫：



過度冷卻之，則結成固體物，熔於 -81°C。

硫酸酐與氯化氫之化合熱為 14,400 卡，溶於水中之溶解熱為每克分子 40,300 卡，蒸發熱為 12,800 卡。其蒸汽密度為 4.0。

氯磺酸與醇之作用甚劇，生成鹽酸及相當之硫酸烷酯。如與甲醇作用而得：



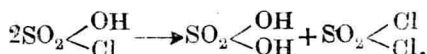
若將硫化氫於冷時與氯磺酸作用，則析出硫與氯化氫。

人類在濃度為 6—8 mg/liter [Lindemann] 之空氣中呼吸 30 分鐘，即能致死。

2. 二氯化硫醯 (Sulfurylchlorid),  $\text{SO}_2 \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$  (分子量 = 135)

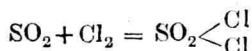
大戰時之二氯化硫醯，均作製造氯磺酸甲酯及乙酯之用，惟有時亦作氯化氫之攪和劑。

製備 氯磺酸於加壓下熱至 180°C，即發生下列之反應而成二氯化硫醯。



若有適宜之催化劑存在，例如汞鹽，則於常壓下及較低之溫度（約 70°C），即有是項反應發生。

實驗室中，可自氯與二氧化硫之簡單綜合法製成：



惟須用樟腦 [Schulze, J. pr. Ch. (2) 24, 168 (1881)] 或活性碳 [Danneel, Z. angew. Ch. 39, 1553 (1926)] 為催化劑。

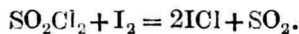
取一 500 ccm 之燒瓶，上接回流冷凝器，其上端與抽氣機相連。另

插接有三路開關之玻管一支，直達瓶底。瓶中置樟腦 10g.，瓶外以冰水使之冷卻，乃通入乾燥之二氧化硫（須先通過貯硫酸之洗氣瓶）。該氣與樟腦結合甚速，而呈液態，隨即停止二氧化硫之通入，而徐徐通入極為乾燥之氯氣流。迨吸收完畢，其液體已呈氯氣之黃綠色，乃重行通入二氧化硫及繼續通氯，如瓶中液體已有 30—40 ccm.，則可同時通入約等量之上述二氣。至液體之數量已有相當之增加，即可停止通氯，而蒸餾其產物。於 68—70°C. 間集取之餾液，即為二氯化硫醴。

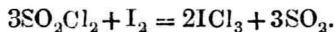
**物理性質與化學性質** 二氯化硫醴為無色液體，沸於 69.2°C.，熔於 -54.1°C. 在 0°C. 時比重為 1.708，在 20°C. 時為 1.667。其蒸汽之比重為 4.6。汽化熱為 524 卡。

二氯化硫醴與冷水之水解作用尚緩，而與熱水及鹼分解殊速，生成鹽酸及硫酸 [Carrara u. Zoppellari, Gazz. Ch. It. 24, I, 364 (1894)]。若將二氯化硫醴通過稍熱之管，則分解為氯及二氧化硫。

二氯化硫醴與氣體氨作用，生成氯化銨及氯磺醴胺 (Chlorsulfonsäureamid) [Ephraim, Ber. 43, 146 (1910)]。有氯化鋁存在時，與碘之反應每因數量之多寡而異。如二氯化硫醴不足，則成一氯化碘：



二氯化硫醴過多，則得三氯化碘：



二氯化硫醴亦可與碘化氫作用，而成二氧化硫，氯化氫，硫，及碘 [Besson, C. R. 122, 467 (1896)]。

二氯化硫醴之反應，與尋常之氯化劑同。如與苯作用成氯苯，與丙

酮成一氯及二氯丙酮，與苯胺成三氯苯胺等。

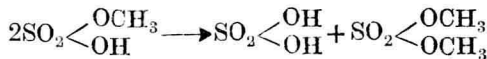
液態之二氯化硫醚，對於鐵之侵蝕尚微，且與鉛不起作用。惟於氣態時，其侵蝕性殊為強烈。

### 3. 硫酸甲酯 $\text{SO}_2 \begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ \text{<} \\ \text{OH} \end{matrix}$ (分子量=112)

是劑在軍用上並無重要性，故 1914—1918 年大戰時應用有限，僅與硫酸二甲酯混合而用之。

**製備** 在實驗室中，可自甲醇與氯磺酸之作用製成。依據 Claesson [J. pr. Ch. (2), 19, 240 (1879)] 之製法，用一上接滴漏斗之小燒瓶，外以冰水冷卻，瓶中置氯磺酸徐徐滴入計算量之無水甲醇。是項甲醇為氧化鈣上新鮮蒸製者。甲醇與氯磺酸作用，則放出氯化氫。迨甲醇加畢，微熱之，並通入乾燥之空氣流，使溶解之氯化氫，盡行驅出，乃得約含 90% 硫酸甲酯之產物。

**物理性質與化學性質** 硫酸甲酯為油狀液體，冷卻至  $-30^\circ\text{C}$ ，亦不凝固。熱至  $130-140^\circ\text{C}$ ，則幾全部分解為硫酸及其二甲酯：

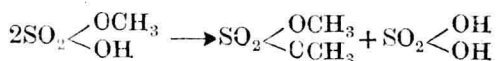


硫酸甲酯微溶於水，不易溶於醇中，惟與無水之醚可任意溶和。

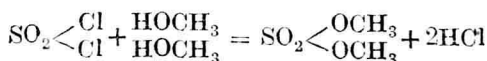
### 4. 硫酸二甲酯 $\text{SO}_2 \begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ \text{<} \\ \text{OCH}_3 \end{matrix}$ (分子量=126.12)

德國曾使用硫酸二甲酯與氯磺酸甲酯之混合物，蓋工業上製造，甲醇與氯磺酸之酯化作用未畢時，即得是項混劑故也。法國則用硫酸二甲酯與氯磺酸之混劑，名曰“Rationite”。

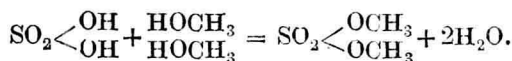
硫酸甲酯在真空中較高溫度時，可分解而成硫酸二甲酯：



或自甲醇與二氯化硫醯之作用製成。



又可自發烟硫酸與甲醇之酯化作用而得：



其最後一法，據 Guyot 與 Simon [C. R. 169, 795 (1919)] 稱述，若用含 60% 硫酸酐之發烟硫酸，則硫酸二甲酯之產量頗高，約 90%。

**實驗室製備** 實驗室中硫酸二甲酯之製備，每用 Ullmann [Ann. 327, 104 (1903)] 之方法製成，亦即甲醇與氯磺酸之作用。

於 200 ccm 之蒸餾瓶中，置氯磺酸 100 g。瓶口有二孔塞，一插溫度計，一插 Bulk 氏之滴漏斗（漏斗球下為直徑約 3—4 mm 之玻管，下接一長段毛細管，其末端向上彎起約 5—10 mm。於作用開始之前，須先盛滿甲醇，然後慎為插入直達瓶底。），中盛無水甲醇 27 g。蒸瓶之側管與盛濃硫酸之洗氣瓶相連，是瓶則另與盛水之洗氣瓶連接餾，用以吸取反應時所成之氯化氫。

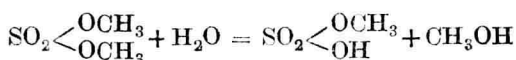
先將蒸餾瓶浸於冷劑中，使冷至  $-10^\circ\text{C}$ 。然後自滴漏斗滴入甲醇，其速率須善為調整，使氯化氫之發生並不過劇，而瓶中僅生成少量之蒸汽。甲醇加入時，須將燒瓶慎為搖動，使其溫度不致高過  $-5^\circ\text{C}$ 。此項手續約須半小時始畢，迨甲醇加畢，靜置 12 小時後，將是瓶置  $140^\circ\text{C}$  之油浴上，於減壓下（20 mm 水銀柱）蒸餾之。由是所得之餾液，幾為純淨之硫酸二甲酯。最後以少量之冷水洗滌，而以氯化鈣乾

燥之。其產量為理論值之 80 %。

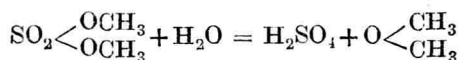
**工業製造** 現今工業上硫酸二甲酯之製造，幾皆由下述唯一之方法製成，即將氯磺酸於低溫度及有四氯化碳存在時，與甲醇相作用，而於減壓下蒸餾其產物。

於接有回流冷凝器之搪磁鐵鍋中，置 99% 之甲醇 6.4 仟克及四氯化碳 20 仟克。混和後，徐徐加入氯磺酸 24 仟克，隨時攪動。加畢後，置水浴上，先將未作用之四氯化碳餾出，以便重復應用。然後於減壓下蒸餾之，即得硫酸二甲酯〔Soc. Prod. Chim. Fontaines; Lyon D. R. P. 193, 830〕。

**物理性質與化學性質** 硫酸二甲酯為無色無臭之液體。在常壓下沸於 188°C，而一部分進行分解，在 15mm 水銀柱之壓力下，則沸於 96°C，而不致分解。於 -27°C 凝成固體。在 15°C 時比重為 1.333，其蒸汽之比重為 4.3。在 20°C 時揮發度為 3300 mg/M<sup>3</sup>。與鹼類及熱水相遇，則一部分進行水解〔Kremann, Monatsh. f. Ch. 28, 13 (1907)〕：



Boulin 與 Simon〔C. R. 170, 392 (1920)〕曾察知硫酸二甲酯與水歷久作用後，生成均勻之液體。是項反應之發生，可以下式表之：

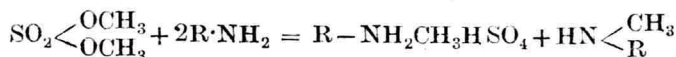


其生成之甲醚，則全部溶解於硫酸中。

硫酸二甲酯與其他含有羥基之物質，亦有相似之作用。例如與酚

之作用甚易，而其反應又屬定量之轉變。

Ullmann[*loc. cit.*]曾謂硫酸二甲酯可代碘甲烷之用，因其含有甲基故也。是劑又能與胺類相作用，與芳香族伯胺作用，則得伯胺之硫酸甲酯(Methylsulfate Primärer Amine)及相當之仲胺[Ullmann]:



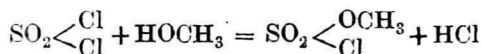
叔胺之醚或苯溶液，與硫酸二甲酯作用，則成叔胺化物。

硫酸二甲酯，並無侵蝕金屬之作用。其不可耐界為 50 mg/M<sup>3</sup> [Flury]，致死積為 1500 [Müller]。

5. 氯磺酸甲酯  $\text{SO}_2 \begin{array}{l} \text{OCH}_3 \\ \text{<} \\ \text{Cl} \end{array}$  (分子量=130.55)

德軍曾單獨使用氯磺酸甲酯，及其與硫酸二甲酯之混劑(硫酸二甲酯 3 份與氯磺酸甲酯 1 份相混合)，名曰“C 字劑”(“C-Stoff”)。

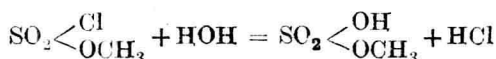
製備 是劑普通均由甲醇與二氯化硫醚之作用製成 [Behrend, J. pr. Ch. (2) 15, 32(1877)]:



取一 150—200 ccm 之燒瓶，裝配滴漏斗及回流冷凝器。冷凝器之頂端，另接一管，與盛水之小燒瓶相連，為吸取反應所生之氯化氫之用。瓶中置二氯化硫醚 65 g，自滴漏斗徐徐滴入無水甲醇 15 g。甲醇加入時，須慎為搖動，瓶外並用冰水冷却。迨甲醇全部滴入後，置 50—60°C 之水浴上溫熱之，至氯化氫不再放出為止。然後將瓶中液體傾入分液漏斗中，立即以冰水洗滌，而分出其重液層。繼於減壓下蒸餾之，集取在 16 mm 水銀柱時，沸於 38—45°C，間之部份。



**物理性質與化學性質** 氯磺酸甲酯為無色液體，具銳刺之臭。在常壓下沸於 133—135°C，同時分解。在 16 mm 壓力下，可於 42°C 蒸餾，而不起分解。在 15°C 時比重為 1.492，其蒸汽之比重為 4.5。在 20°C 時揮發度為 60,000 mg/M<sup>3</sup>[Müller]。易溶於四氯化碳，三氯甲烷，及乙醇中，不溶於水，而依下式水解：



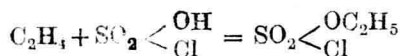
若水之數量過多，則生成之硫酸甲酯重行分解，而成硫酸，氯化氫，及甲醇[L. Guyot u. L. Simon, C. R. 170, 326(1920)]。

最低之刺激濃度為 2 mg/M<sup>3</sup>[Müller]。不可耐界為 30-40 mg/M<sup>3</sup>[Lindemann]，致死積為 2000。

#### 6. 氯磺酸乙酯 $\text{SO}_2 \left\langle \begin{array}{l} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{Cl} \end{array} \right.$ (分子量=144.57)

法軍於 1915 年年底，根據 Grignard 之建議，謂氯磺酸乙酯具有侵蝕皮膚之作用，曾用之以作戰劑。是劑亦有與溴丙酮混合而用者。

**製備** 氯磺酸乙酯通常即於冷時由乙烯與氯磺酸之作用製成 [Müller, Ber. 6, 228(1873)]：



或自發烟硫酸與氯甲酸乙酯之作用，亦得是劑 [Wilm, Ber. 6, 505(1873)]。

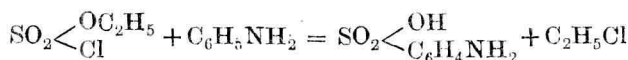
**物理性質與化學性質** 氯磺酸乙酯為無色之油液，具尖銳之臭，於溼空氣中可以發烟。在常壓下沸於 152—153°，在 100 mm 時沸於 93—95°C。在 0°C 時比重為 1.379，蒸汽之比重為 5。其蒸汽壓尚

低，故於空地上可噴放成密霧。

氯磺酸乙酯不溶於水，遇溫水則分解甚易。其水解之速率似較小於上述之氯磺酸甲酯。

易溶於石油醚(Ligroin)，三氯甲烷，及醚〔Bushong, Am. Ch. J. 30, 214(1903)〕加熱至約160°C，則分解成二氧化硫，硫酸，氯化氫及乙烯〔Willcox, Am. Ch. J. 32, 471(1904)〕。

以溶於醚中之苯胺處理之，生成氯乙烷及氨基苯磺酸(Sulfanilsäure)：



氯磺酸乙酯對於鋼鐵，並無侵蝕作用，惟於銅，鉛及鋅，均能侵蝕，尤與鉛鋅為最甚。最低之刺激濃度與其相當之甲酯同，亦為2mg/M<sup>3</sup>〔Müller〕。不可耐界為50 mg/M<sup>3</sup>〔Flury〕。致死積為3000。

## 硫酸衍生物之分析

**試探法** 一般言之，此類化合物之試探，即利用其與鹼溶液(有時或單獨用水)之作用，而試探生成之硫酸或鹽酸。是項酸質，可用尋常之定性方法檢定，故為各種硫化物之簡單試探法。

**氯磺酸之試探法** 試探時將一部分試樣，吸入氫氧化鈉液中，其鹽酸及硫酸之存在，可以硝酸銀液及氯化鋇液分別試探之。

**二氯化硫醯之試探法** 根據 Heumann 與 Köchling〔Ber. 16, 602(1883)〕所述氣態之二氯化硫醯通過微熱之玻管時，可依下式分解：



然後試探混合氣中氯與二氧化硫之存在，以定二氯化硫噓之有無。該二氏並謂其氣可用碘化鉀證知，至二氧化硫則用二氧化鉛使成硫酸鹽，而依常法試探之。

**硫酸二甲酯之試探法**〔F. E. Weston, Carbon Compounds. (1927) S. 95〕 試探時取試樣約 2 g, 加 50 ccm 之水，置搖盪機上搖盪一小時，然後將其液體蒸餾，於餾液中檢查甲醇，及剩餘物中檢查硫酸之存在與否。

**定量測定** 硫酸衍生物之定量測定，即依上述之定性方法，用水或鹼液，加熱使其分解，然後準確測定硫酸或鹽酸之數量。

**氯磺酸之測定**〔Dr. Rusberg 之私人報告，見 Lunge-Berl, Chem. Techn. Untersuchungsmethoden, VII. ausgeb. (1921) S. 877〕 準確稱定氯磺酸之試樣(約 1 g)，封入小玻璃中。置該玻璃于具磨合玻璃塞之高圓筒中，其容積約 150 ccm，預置水 100 ccm，以塞密閉之，用力搖動，使玻璃破碎。迨筒中初成之烟霧，已完全消滅，即將其液體傾入 500 ccm 之量瓶中，加水至其刻度。取出是液 200 ccm，加甲基橙為指示劑，而以  $\frac{1}{10}$  N. 氫氧化鈉液，滴定鹽酸及硫酸之總量。重取 200 ccm，加過量之純淨碳酸鈣，用  $\frac{1}{100}$  N 硝酸銀溶液，以滴定鹽酸之數量；並加數滴鉻酸鉀溶液作為指示劑。

**計算法** 設氯磺酸稱得之重量為  $a$  g, 所需  $\frac{1}{10}$  N 氫氧化鈉溶液為  $b$  ccm, 及所需  $\frac{1}{100}$  N 硝酸銀溶液為  $c$  ccm, 乃可用下式計算鹽酸與

硫酸之百分數:

$$\text{鹽酸}\% = \frac{0.9118 \times a}{a}$$

$$\text{硫酸}\% = \frac{1.00075(b-c)}{a}$$

**二氯化硫醯之測定** 二氯化硫醯簡單之測定法，即將該劑通過灼紅之管，使全部分解成氯及二氧化硫，乃依常法測定其二者之數量，即可核算試樣中二氯化硫醯之含量。

## 第十一章 砷化合物

歐戰將終之際，關於新戰劑之研究，化學家俱注意毒性素著之砷化合物之應用。惟因其物理性質之不甚相宜，故實際使用者，尙屬少數。初時採用各種無機砷化物，其中以砷化氫爲例外。蓋當其初次試用時，因其不安定性〔Nekrassow, *Khimija Otravljausctseikh Ve-setscestv*, S. 145. Leningrad (1929)〕及迅疾之擴散速度〔Mihai, *Antigaz* (1931), Heft 7/8〕。隨即棄之。三氯化砷則僅作他種毒劑之溶劑之用。

嗣後於有機衍生物中，檢得多種化合物，均可作戰劑，經研究之結果，獲七種物質尤爲相宜，依其化學構造可分爲下列三類。

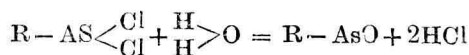
1. 脂肪族砷類：二氯化甲砷，二氯化乙砷，氯乙烯砷（路易氏氣）
2. 芳香族砷類：二氯化苯砷，氯化二苯砷，氯化二苯砷。
3. 雜環族砷類：氯化二苯胺砷（亞當氏氣）

上屆大戰中，所用之砷化物以第二類爲多，而尤以氯化二苯砷之應用最爲普遍。此類砷化物之生理作用，與前述各物質絕不相同，以其於空中能散佈爲細末狀而成真實之烟霧，故此類物質普通即以“毒烟”名之。上述之脂肪族及芳香族砷類，在 1914-1918 年大戰時，所用者，均屬已知。至氯乙烯砷及氯化二苯胺砷，則爲戰後製成之新物，其實際上之可用性，頗有抵觸之見解。實則在歐戰時所用之各

種化合物，僅係已知品，不能言其定較戰後製備及研究所得者爲優，蓋吾人可設想，在嚴重時期，欲迅即到達侵襲之目的，則較願用已知之毒劑，而不致先用戰爭開始時所着手研究之品也。

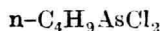
### A. 脂肪族砷類

脂肪族砷類，普通均爲油狀液體，具嫌惡之特臭，與水略能混和，而依下式水解，其速率則或緩或疾：

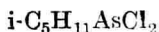


此類化合物，雖具高強之毒害作用，可作戰劑之用，但較芳香族砷類尙屬次要，因其不能造成擴散系統故也。即二氯化氯乙烯砷亦然，雖其製造頗爲簡單，但仍不足以替代芳香族砷類之用。根據各方之報告〔Hanslian, Der Chemische Krieg, S. 62. Berlin (1927)〕關於此類化合物軍事上應用之研究，美國亦尙在進行中。脂肪族砷類中，僅二氯化乙砷曾多用作戰劑，且爲用拋放砲攻擊法中之適宜物質。有若干德國作者，謂二氯化甲砷於戰後方開始研究，而極少數之美國報告，則謂戰事末葉已有少量爲協約國方面所採用〔Fries, Chemical Warfare, S. 181, New York (1921)〕。戰後亦曾研究及製備與上述構造及製法相似之物質。例如二氯化甲砷（沸點 106.5—107° C.），溴化二甲砷（沸點 128—129° C.）〔Steinkopf u. Schwen, Ber. 54, 1454 (1921)〕，氟化二甲砷〔Bunsen, Ann. 37, 38 (1841)〕，二氯化甲砷（熔點 115.5—116.5° C.）〔Gryskiewicz-Trochimowsky, Bull. Soc. Chim. 41, 1323 (1927)〕，二溴化乙砷等。諸如此類，雖可作爲戰劑，但俱不若二氯化甲砷之適宜。

亦有製備二氯化甲胂之同系衍生物者，如氯化正丁胂〔Quick-Adams, J. Ann. Ch. Soc. 44, 805 (1922)〕：



該物即由氯化氫與正丁基砷酸(須有二氧化硫之存在)之作用而成。為油狀液體，沸於 192-194°C。又如二氯化異戊胂〔Steinkopf-Mieg, Ber. 53, 1015 (1920)〕：

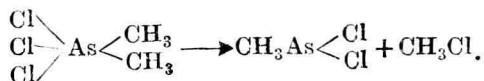


則由異戊基砷酸與三氯化磷之作用而得。亦為液體，在 15 mm 水銀柱壓力下，沸於 88.5—91.5°C。據 Libermann 稱述，該物實為一較強之刺激毒劑。

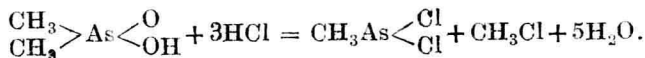
1. 二氯化甲胂 (Methylarsindichlorid),  $CH_3 - As \begin{smallmatrix} Cl \\ Cl \end{smallmatrix}$  (分子量 = 161)

1858年 Bayer〔Ann. 107, 269 (1858)〕曾由下列二法，製成二氯化甲胂。

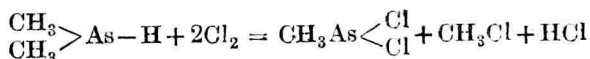
a) 三氯化二甲胂熱至 40—50°C，分解而成：



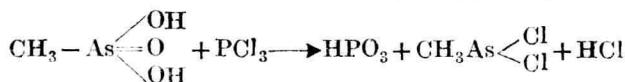
b) 氣態氯化氫與二甲胂酸之作用：



二甲胂以氯處理之，亦得二氯化甲胂〔Dehn-Wilcox, J. Am. Ch. Soc. 35, 16 (1906)〕：



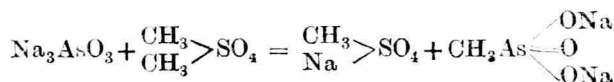
或依 Auger [C. R. 142, 1151 (1906)] 之方法製成, 即將三氯化磷與甲基砷酸相反應, 反應進行時, 兼有還原及氯化二作用:



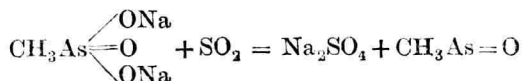
雖然實驗室中二氯化甲胛之製備, 尚屬簡易, 但此種方法, 因其原料不易獲得, 故對於工業製造, 頗不相宜。二氯化甲胛至歐戰將終時方能應用, 其主要原因即在缺乏簡便之工業製法, 而是時美國方面大量製造之簡單方法, 始告厥成。

美國製造方法 [Uhlinger u. Cook, J. Ind. Eng. Ch. 11, 105 (1915)], 應用亞砷酸鈉及硫酸二甲酯為原料, 茲將製造步驟列之如下:

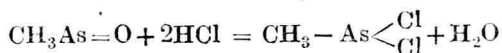
1. 亞砷酸鈉與硫酸二甲酯之甲基化作用 (Methylierung):



2. 甲基砷酸鈉與二氧化硫之還原作用



3. 氧化甲胛與氯化氫之氯化作用,



**實驗室製備** 實驗室中即用上述之方法, 以製二氯化甲胛 [Nenitescu, Antigaz, Heft II, (1929)],

在一 1000 cm 廣口燒瓶中, 置三氧化二砷 100 g, 加入氫氧化鈉溶液 (120 g 溶于 150 g. 水中), 于水浴上熱至 80°C, 使三氧化二砷全部



溶解。停止加熱，用攪動機用力攪動，徐徐加入硫酸二甲酯 64 g。因亞砷酸鈉與硫酸二甲酯之反應，放出熱量甚多，故硫酸二甲酯之加入須慎為調節，使溫度不致高過  $85^{\circ}\text{C}$ 。迨硫酸二甲酯全部加入後，於燒瓶上接一回流冷凝器，煮沸約二小時，乃得甲基砷酸之鈉鹽。待其冷卻，加少量之碘化鉀，通入二氧化硫，使之飽和，約六小時方畢。然後再于回流冷凝器下煮沸一小時。是時含有氧化甲胛之部分，析成油液而沉于瓶底。乃得其油液分出，注入 500 ccm 之燒瓶中，瓶外以水冷卻，同時通氯化氫氣體。至到達飽和，則將該瓶與直管冷凝器連接而蒸餾之。初時餾出者為氯化氫氣體，繼得二氯化甲胛與鹽酸之混合物。迨已無油液餾出，即可停止蒸餾，並得其餾液傾入分液漏斗中，分出其油層而重行提淨之。

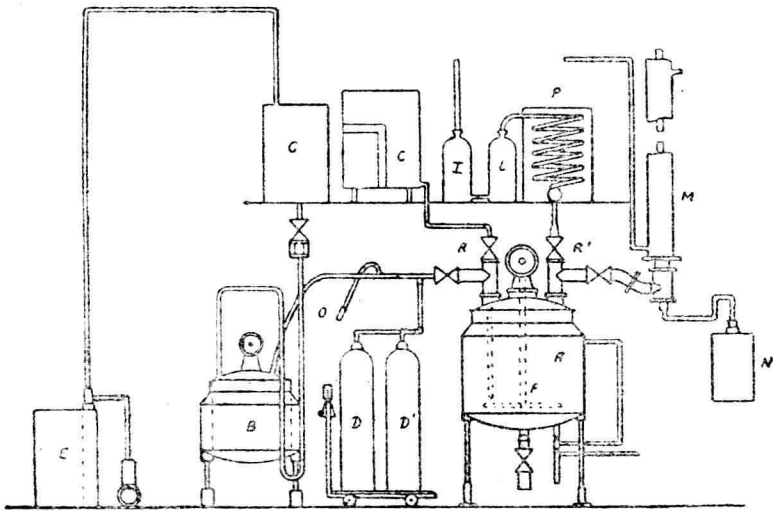


圖 一 四

**工業製造** 依美國方法製造二氯化甲胛，其工作秩序可以圖一四表示之。

反應器(A)爲雙層之 Pfaudler 鍋，有蒸汽加熱之設備，其容量約 450 升，裝有攪拌機，鍋頂上連接三路活塞二個(R 與 R') R 爲加入反應物之用，並與直通鍋底之鉛管相連。其一端接亞砷酸鈉之貯器(C)，另一端則與二氧化硫之鋼匣(D 與 D')連接，並接 O 管，爲導入硫酸二甲酯之用，可與製備氯化氫之 Pfaudler 鍋 E(容量約 200 升)相連。製備氯化氫所需之硫酸，則自貯器 E 鼓入另一貯器 G 中，而後取用。

三路活塞 R' 爲取出產物之用。其一端與凝聚器(M)相連，外通冷水，另一端直接回流冷凝器 P 爲鉛製旋管，裝於盛滿水及冰之冷箱中。旋管之一端，則接於 I 與 L 二瓶，使偶有微量之氣體可以逸出。

於貯器 C 中，先製成砷酸鈉之溶液，即將三氧化二砷 42 仟克溶于氫氧化鈉溶液(氫氧化鈉 64 仟克加水 188 仟克)中。溶解完畢後，流入 A 鍋中，並自 O 管徐徐導入硫酸二甲酯 64 仟克，使其溫度常保持於 85°C。迨溫度漸形低減，即知酸中之亞砷酸鈉已全部成爲甲基砷酸鈉。俟其溫度降至 50—55°C 之間，乃自鋼匣 D 與 D' 通入二氧化硫，並加熱至 65°C，使之飽和，而得氧化甲胛。繼自活塞 R 通入氯化氫之氣體，至飽和爲止，而後蒸餾之。

由是所得之餾液集取於分液器中，將其油液層分出，以氯化鈣使之乾燥，重行置油浴上分餾。於 129—130°C 餾出之部分，即爲二氯化甲胛。其產量約 50%。

**物理性質與化學性質** 二氯化甲胛爲無色易流動之液體，具銳刺

之臭，在空氣中不能生煙。於尋常壓力下沸於 132—133°C。在 50 mm 時沸於 55°C，在 20°C 時比重為 1.838，其蒸汽之比重為 5.5。膨脹係數為 0.00102。其在各溫度( $t$ )時之汽壓，可由下式計算：

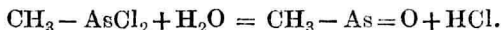
$$\log p = 8.644 - \frac{2281.7}{273+t}$$

茲將二氯化甲胂之汽，相當于某數溫度之數值 [Baxter u. Bezenberger, J. Am. Ch. Soc. 42, 1386 (1920)], 列之於下：

溫度°C	氣壓 mm Hg.
-15	0.67
0	2.17
15	5.94
25	10.83
35	19.38

在 20°C 時之揮發度為 74,440 mg/M<sup>3</sup>。

二氯化甲胂不易溶於水 (1 升水中僅溶 1 g)，而依下式水解甚速 [Adams 之私人報告，見 Raiziss u. Gavron, Organic Arsenical Compounds, S. 41. New York (1923)]:



易溶於常用之有機溶劑中 [Fries, Chemical Warfare, S. 182, New York, (1921)]。

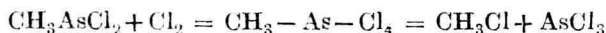
與鹼溶液作用，則全部依下式分解：



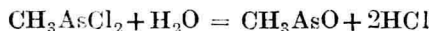
與上述之水解作用相同，亦生成氧化甲胂。氧化甲胂為無色結晶，具阿魏 (Assafoetida) 之特臭，熔于 95°C。易溶於水，醇，醚及苯中，通

以水蒸汽，則易揮發 [Raiziss u. Gavron, loc. cit.]。

二氯化甲胂冷却至  $-10^{\circ}\text{C}$ ，吸收氯氣甚劇，而成四氯化甲胂之大結晶，熱至  $0^{\circ}\text{C}$ ，則分解為氯甲烷及三氯化砷 [Bayer, Ann. 107, 281 (1858)]。

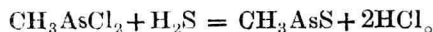


二氯化甲胂又能與溴水作用，而成甲基砷酸：



又與其他含鹵砷化物相似，可與氣體氨作用，而全部成為甲胂亞胺 (Methylarsinimid,  $\text{CH}_3\text{As}=\text{NH}$ ) [Ipatief u. Coll, Ber. 62, 598 (1929)]。

二氯化甲胂之無水醚溶液，與鎂並無作用，若含有水分，則反應甚劇，生成甲胂，氫，甲烷及一聚合物之沉澱，似為  $(\text{CH}_3\text{As})_x$ 。與鋅亦有同樣之反應 [Zappi, Bull. Soc. Chim. 23, 322 (1918)]。與硫化氫則成硫化甲胂 [Bayer]，其反應式如下：



是項硫化物為針形或小棱形之結晶，熔點為  $110^{\circ}\text{C}$ 。故試探伯胺時，即以是項反應為根據 [S. Nametkin u. W. Nekrassow, Z. Anal. Ch. 77, 285 (1929)]。

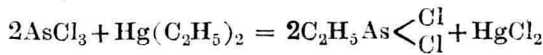
二氯化甲胂之水溶液，能還原硝酸銀之氨溶液 [Nametkin]。

乾燥之二氯化甲胂，對於鐵及鋅，均無侵蝕作用。

最低之刺激濃度為  $2\text{ mg}/\text{M}^3$  [Müller]。不可耐界為  $25\text{ mg}/\text{M}^3$  [Lustig]。致死積為  $3000$  [Müller]。是劑又能侵害皮膚。

2. 二氯化乙胂 (Äthylarsindichlorid),  $C_2H_5As\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}$  (分子量 = 175)  
 Norris [loc. cit.] 曾述, 德國方面, 應用二氯化乙胂以代二氯化甲胂, 因其作用較強。

是劑於1881年由 La Coste [Ann. 208, 33 (1881)] 自三氯化砷與二乙汞之作用製成:



實驗室製備 實驗室中可自碘乙烷與亞砷酸鈉製成二氯化乙胂。其方法與上述二氯化甲胂製備時所用者略同 [Nekrassow, loc. cit.]。取一容積約 2 升之廣口瓶 A (見圖十五), 配二孔塞, 一插以水銀密封之攪動器 B, 一插冷凝器 C, A 器中置三氧化二砷 50 g, 加氫氧化

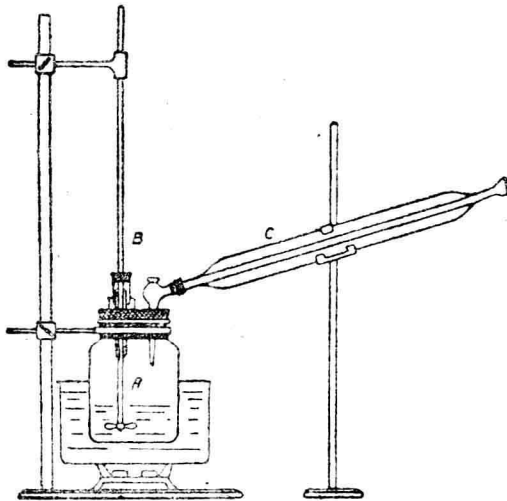
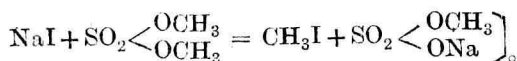


圖 一 五

鈉溶液 (氫氧化鈉 60 g 溶於 500 cc 水中), 使之溶解。乃加入碘乙烷 100 g, 同時攪動, 並置水浴上加熱二小時, 使水浴中之水漸至沸騰。於後將其溶液傾入蒸餾瓶中, 置鹽水浴上加熱, 則醚, 乙醇, 及過量之碘乙烷盡行餾出。待冷卻後, 徐徐滴入濃硫酸 (比重 1.84), 使之中

和。繼加硫酸二甲酯 90 g, 重置水浴上, 將生成之碘甲烷蒸出 [因乙

基砷酸之構成與隨後氯化時，加入鹽酸，每有碘化氫發生，而多量之乙基砷酸有生成二碘化乙砷之可能。故為避免或減少二碘化乙砷之構成計，須加硫酸二甲酯，使與結合碘成碘甲烷而驅出。是項處理，係利用 Wienland [Ber. 38, 2327 (1905)] 所發明之反應：

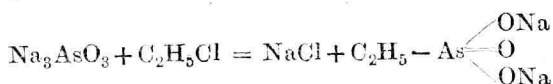


加入濃鹽酸(比重 1.19) 500 ccm, 用摺疊之濾紙迅即過濾。繼則於濾液中通入二氧化硫。使有色之溶液變成無色，而瓶底析出一油液層。乃用分液漏斗將該油層分出，以氯化鈣乾燥後，於低壓下蒸餾之。其產量約合理論值之 75—80 %。

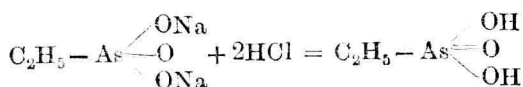
**工業製造 美國方法** 美國於工業上製造二氯化乙砷之方法，與上述二氯化甲砷之製法頗似。其主要者即於處理亞砷酸鈉時，以硫酸二乙酯替代二甲酯，並將其產物以二氧化硫使之還原，然後通氯化氫氣體以氯化之。

**德國方法** 此法於 1914—1918 年大戰期中，即用以製造二氯化乙砷。其與美國方法之不同點，僅在用氯乙烷以代硫酸二甲酯而已。製造上重要之各步如下：

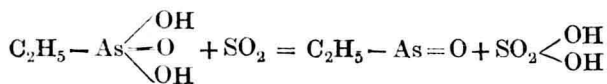
1. 乙砷酸鈉之製備：



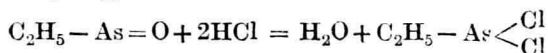
2. 乙砷酸之構成：



## 3. 還原成氧化乙胂:



## 4. 氧化乙胂之氯化作用:



**製造程序** 在一容積為 300 升之壓熱器 (Autoklav) 中, 先置亞砷酸鈉溶液, 即由三氧化二砷 100 份, 與 55% 之氫氧化鈉 300 份混合而成。然後將氯乙烷 150 份 (即其與三氧化二砷之比為 3:2), 分三四次加入, 每次相隔約一小時。於是亞砷酸鈉與氯乙烷相作用, 約歷 12 小時方告完竣。反應時之溫度自 90°C 升至 95°C, 並發生 10--15 氣壓之壓力。反應完畢後, 將氯乙烷水解所成之醇, 及過量之氯乙烷蒸出。於剩餘物中加適量之水, 導至另一鍋中, 以鹽酸中和之, 並通入二氧化硫, 使之還原, 其溫度則常保持於 70°C 左右。乃將重油液分出, 其中約含氧化乙胂 93%。由是所得之氧化乙胂, 即可注入搪鉛鐵鍋中, 通以氯化氫之氣體, 使之飽和。是時鍋內之溫度, 須保持於 95°C。是項反應約需二日始畢。然後將其產物於真空中加熱, 而蒸得油液。據德國之報告, 謂此法製造二氯化乙胂, 其產量每較美國方法為佳。

**物理性質與化學性質** 二氯化乙胂為無色流動性之液體, 置空氣中或曝於光下, 即呈黃色。於常壓下沸於 156°C, 同時分解。在 11 mm 壓力下, 可於 43.5°C 蒸餾, 而不致變化。在 14°C 時, 比重為 1.742, 膨脹係數為 0.0011, 蒸汽之比重為 6 (空氣 = 1)。

純二氯化乙胂具不嫌惡之臭味, 在空氣中濃度達 0.5 mm<sup>3</sup>/M<sup>3</sup> 時, 已可嗅知其存在。

其揮發度較二氯化甲胂為小，見下表(Herbst):

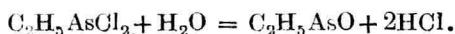
溫度°C	揮發度 mg/M <sup>3</sup>
0	6,510
20	20,000
25	27,200

在 21.5°C 時之汽壓為 2.29 mm 水銀柱。

二氯化乙胂易溶於常用之有機溶劑中，如醇，醚，苯，丙酮，環己烷 (Cyclohexan) 等。微溶於水中 (1 升水中僅 1 g) [Nametkin u. Nekrassow, Z. Anal. Ch. 77, 285 (1929)]。其水溶液能自空氣中吸取氧，惟純淨之二氯化乙胂，並無是項自動氧化之現象；或則僅示極有限之吸氧而已。

二氯化乙胂之化學性質，悉與二氯化甲胂同。

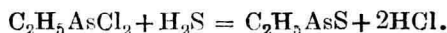
以水處理之，依下式水解：



其水解之速度，亦幾與二氯化甲胂相等。由是生成之氧化乙胂，為無色油液，具刺激性惡心之蒜臭。對於皮膚，並無傷害性，於空氣中迅即變化，而析出無色之結晶。在 12°C 時，比重為 1.802，在 10 mm 壓力下，沸於 158°C [W. Steinkopf u. W. Mieg, Ber. 53, 1013(1920)]。

二氯化乙胂與固體或溶於水中之氯化鈣相遇，分解甚速 [Büschel, Giftgas! Und Wir? Hamburg (1932)]。

二氯化乙胂之水溶液或醇溶液，與硫化氫之作用，生成硫化乙胂之白色沉澱，其反應式為 [Nametkin u. Nekrassow, loc. cit.]：





是項反應，可用以試驗少量之二氯化乙肈(0.02—0.05mg)。

乾燥之二氯化乙肈，於 50° C 以下，與鐵並無作用，而侵蝕黃銅甚速。

大戰時，德國方面曾使用單純之二氯化乙肈，及與其他毒劑之混劑。常用之混劑，有下列二種：

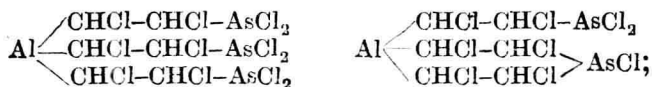
a) 二氯二甲醚	18%	b) 二氯二甲醚	20%
二氯化乙肈	37%	二氯化乙肈	80%
二溴化乙肈	45%		

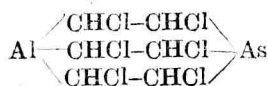
最低之刺激濃度為 1.5 mg/M<sup>3</sup> [Lindemann]，不可耐界為 5—10 mg/M<sup>3</sup> [Lustig]。是劑之液體，能侵蝕皮膚，其蒸汽則否。致死積為 3000 [Müller]。

### 3. 氯乙烯肈 (Chlorvinylarsine)，即路易氏氣 (Lewisit)。

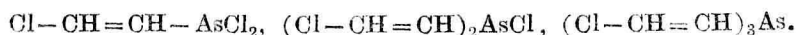
美人 Lewis 於 1904 年年底 [Griffin]，開始研究乙炔與三氯化砷之作用。歐戰時，英 [Green, J. Ch. Soc. 119, 448 (1921); Mann u. Pope, ebenda 121, 1754 (1922)]，德 [Dafert, Monatsh. f. Ch. 40, 313 (1919); Wieland, Ann. 431, 30 (1923)]，美 [Lewis u. Perkins, J. Ind. Eng. Ch. 15, 290 (1923)] 三國化學家，幾同時競相研究。

是項研究之結果，察知單純之三氯化砷不能與乙炔相作用，即熱至沸騰亦不為功。惟若與三氯化鋁混合，則可吸收若干量之乙炔，而放出熱量甚夥。同時構成一棕色之油，是為下列三物之混合劑：





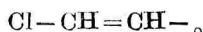
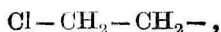
且易於水解，而成下列三物：



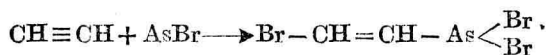
二氯化氯乙烯砷 氯化式「氯乙烯」砷 叁「氯乙烯」砷

Chlorvinylarsindichlorid, Dichlordivinylarsinchlorid, Trichlortrivinylarsin

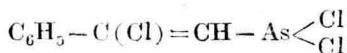
由是所得之三種氯乙烯砷之混合物中，以叁「氯乙烯」砷為最富，惟因其毒性殊弱，於戰事上並無用處。其中最重要者，則為氯化式「氯乙烯」砷，除對於呼吸器官有刺激作用外，又具與芥氣相似之糜爛性能。芥氣與氯化式「氯乙烯」砷生理性質上之相似點，據一般學者之解釋，認為因下列原子團之存在所致：



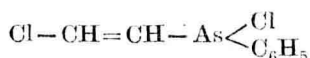
現今對於與氯乙烯砷類構造相似及製法相仿之其他化合物，研究製備不遺餘力，以冀他日或可作為戰劑之用。例如二溴化β-溴乙烯砷(β-Bromvinylarsindibromid)，在 16 mm. 水銀柱壓力下，沸於 140-143°C。是劑為 Lewis 與 Stiegler [J. Am. Ch. Soc. 47, 2546 (1925)] 所製成，其法即將三溴化砷與三氯化鋁相混合，而以乙炔處理之。



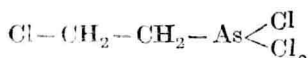
Hunt 與 Turner [J. Ch. Soc. 127, 996 (1925)] 自三氯化砷與乙烯苯(Styrol)之作用，製成二氯化β-苯基β-氯乙烯砷(β-Chlorstyrolarsindichlorid)，



在 12 mm 水銀柱壓力下，沸於 108—110°C。及自乙炔與二氯化苯砷製成之氯化基苯 β-氯乙炔砷 (Phenyl-β-Chlorvinylarsin chlorid)，



在 10 mm 水銀柱壓力下，沸於 140—150°C。此外，又有自乙炔與三氯化砷製成之數種化合物，如二氯化 β-氯乙砷 (β-Chloräthylarsindichlorid) [Renshaw u. Ware, J. Am. Ch. Soc. 47, 2991(1925); Scherlin Epstein, Ber. 61, 1821 (1928); Nekrassow, Ber. 61, 1816 (1928)]，其分子式為：



是劑亦為液體，在 16 mm 水銀柱壓力下，沸於 93—94°C。

上述種種與氯乙炔砷類相似之衍生物，均為油狀液，略呈黃色，具特殊之強臭，惟其戰用上之性質，尙未完全明悉耳。

**氯乙炔砷類之製備** 由上述乙炔與三氯化砷之反應，即可製得三種氯乙炔砷之混劑。

**實驗室製備** 實驗室中氯乙炔砷之製備，乃由三氯化砷與乙炔，有三氯化鋁存在時，相互結合而成。圖十六即示製備時之裝置。在 A 瓶中置三氯化砷 45 g，及無水三氯化鋁 15 g。瓶外以水冷卻，於攪動中通入 6—8 升之乙炔。該氣於事前須通過濃硫酸之洗氣瓶及氯化鈣塔，使之乾燥。反應進行時，有熱量放出，故須冷卻之，使瓶內溫度保持於 30—35°C 之間。迨全部乙炔通入完畢，加以冷卻至 0°C 之鹽

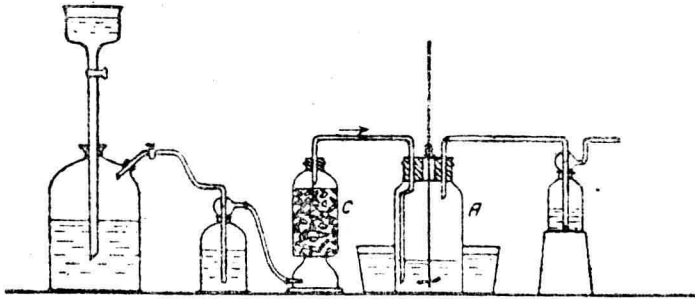


圖 一 六

酸 200 ccm, 使油層析出。乃將該油層分出, 於減壓下 (20—30 mm) 分餾之。其最先餾出者為未經作用之三氯化砷, 然後取得如下三部分之氯乙炔肧:

- 1) 於 90—105°C 餾出之部分, 為二氯化氯乙炔肧。
- 2) 於 125—140°C 餾出之部分, 為式氯化「氯乙炔」肧。
- 3) 於 145—160°C 餾出之部分, 為叁「氯乙炔」肧。

**自叁「氯乙炔」肧製成二氯化乙炔肧及氯化式「氯乙炔」肧之方法** [Green, u. Price, J. Ch. Soc. 119, 448(1921)] 將叁「氯乙炔」肧 80 g, 及三氯化砷 66.2 g, 置入一厚壁玻璃管中, 於火焰上密封之。玻璃管之外, 套以襯有石棉之鋼管, 於 220—250°C 灼熱歷四小時。迨玻璃管冷卻後, 開其一端, 傾出所得之油液, 並於減壓下分餾之, 則可得二氯化氯乙炔肧 56 g, 及氯化式「氯乙炔」肧 80 g。

**工業製造** 美國方面, 用以製造氯乙炔肧之方法, 可概略述之如下〔關於反應時最優情況之詳細記載, 可參閱 J. Ind. Eng. Ch. 15, 290(1923)〕:

在一容積約為 10 升之壓熱器中，置三氯化砷 6.3 仟克，及三氯化鋁 1.16 仟克。將該混合物用力攪動，並通入以硫酸及氯化鈣乾燥之乙炔氣流。乙炔之數量用氣量計 (Gasuhr) 測定，每分子三氯化砷約通入一分子乙炔。反應進行時溫度增加甚緩，約自 25—30°C 升至 40—45°C，惟無論如何，切不可高過 60°C。通氣完畢後（約歷二小時），將其產物分出，以 20% 鹽酸洗滌之，使含有之三氯化鋁盡行洗去，然後蒸餾之。是項蒸餾處理，若於特製之鑄鐵鍋（容積約 5 升）中進行，則更佳。由是所得之餾液，猶須於減壓下重行分餾，俾將三種氯乙炔肫各自分離。

**物理性質與化學性質** 三種氯乙炔肫，在尋常溫度及純淨狀態時，均為無色安定之液體。若有少量三氯化砷之存在，則漸呈紫色以至棕色。是項色調上變化之速度，全視三氯化砷含有量之多寡而定。其沸點頗高（190—260°C），且於常壓下加熱時，分解甚易。二氯化氯乙炔肫生成氯化式「氯乙炔」肫及三氯化砷，氯化式「氯乙炔」肫則成二氯化氯乙炔肫及乙炔。因有是項性質，故最後該三種氯乙炔肫與其原用之物質——三氯化砷及乙炔——到達平衡狀態。此項假定，已有事實為之佐證，即自三氯化砷與乙炔，單獨製造該三種氯化肫中之一，確為不可能之事。

三種氯乙炔肫均可溶於冷水及稀酸中。除叁「氯乙炔」肫不溶於醇中外，均易溶於醇，汽油，橄欖油，石油，及其他有機溶劑中，以化學立場言，該三種化合物均不飽和，故皆不安定。據 Conant [美國化學戰務局，攻擊研究部，化學戰務報告 (Chemical Warfare Communications; Offense Research Section; U. S. Chemical Warfare

Service), 見 J. Ind. Eng. Ch. 15, 290 (1923) 之報告, 謂該三種氯乙炔砷俱含有活躍之氯原子, 係與乙炔團中離砷原子較遠之碳原子相結合者, 因而命名如下:

二氯化β-氯乙炔砷(β-Chlorvinylarsindichlorid),

氯化β, β'-二氯二乙炔砷(β, β'-Dichlordivinylarsinchlorid),

β, β', β''-三氯三乙炔砷(β, β', β''-Trichlotrivinylarsin)。

a) 二氯化β-氯乙炔砷  $\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}-\text{As}\begin{matrix} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{matrix}$  (分子量=207.3)

純淨之二氯化β-氯乙炔砷為無色液體, 在常壓下沸於190°C, 同時分解。於真空中蒸餾, 可不致分解: 如於12.5 mm 水銀柱壓力下, 沸於76—77°C。於-18.2°C時, 凝成固體(Libermann)。

在各溫度時之比重及比容, 如下表:

溫度°C	比 重	比 容
0	1.9200	0.5232
10	1.9027	0.5255
15	1.8940	0.5279
20	1.8855	0.5302
25	1.8768	0.5328
30	1.8682	0.5352
40	1.8513	0.5401
50	1.8338	0.5453
60	1.8164	0.5505

在某一溫度(t)時汽壓, 可由下式推算:

$$\log p = 9.123 - \frac{2781.69}{273 + t}$$

下表即示各溫度之汽壓之數值：

溫度°C	氣壓 mm Hg	溫度°C	氣壓 mm Hg
0	0.087	50	2.679
10	0.196	75	9.66
20	0.394	100	32.50
30	0.769	150	175.0
40	1.467	175	487.6

其揮發度如下：

在 0°C 時為 1,000 mg/M<sup>3</sup>,

在 20°C 時為 2,300 mg/M<sup>3</sup>,

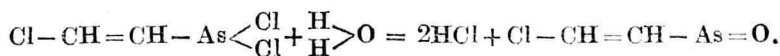
在 40°C 時為 15,600 mg/M<sup>3</sup>。

汽化熱為 57.9 卡，在 0°C 至 50°C 間之膨脹係數為 0.00094，蒸汽之比重為 7.2。

易溶於苯，純乙醇，橄欖油，石油，及其他有機溶劑中，微溶於水—1 升水中僅溶 0.5 g [Nametkin u. Nekrassow, loc. cit.]。

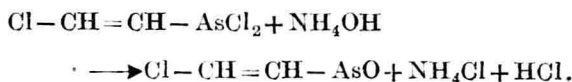
**與化學反應劑之作用** 二氯化 β-氯乙烯砷具有不飽和分子之特性，又因含有與砷結合之二個氯原子，故對於各種物質之反應力甚強。例如：

(1) **與水之反應** 與水及潮溼之空氣相遇 [Lewis u. Perkins, loc. cit.]，水解甚速，即於尋常溫度時亦然。其反應式為：

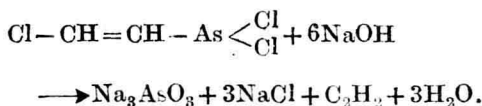


水解之速率，每因溫度之改變而異。其生成之氧化物為白色粉狀之結晶，微溶於水，乙醇，及二硫化碳中，熔於 143°C。若將二氯化 β-氯

乙烯砷於冷時以氫之水溶液處理之，亦得該氧化物，其反應式爲



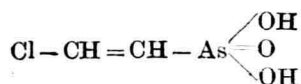
(2) 與鹼類之反應 與鹼類作用，則其分子全部分解。Green 與 Price [loc. cit.] 曾示氫氧化鈉或碳酸鈉之水溶液，於冷時，使之分解甚速。其生成物非復氧化氯乙烯砷，而爲亞砷酸及乙炔，如下式：



若用 15% 之氫氧化鈉液，於 37°C 以下使之作用，已可得定量之結果。因之是項反應，Lewis 即採作與另二衍生物同時存在時，測定二氯化β-氯乙烯砷之用。

(3) 與鹵素之反應 [Green 與 Price, loc. cit.] 二氯化氯乙烯砷與鹵素反應甚易。例如將溴之四氯化碳稀溶液，加至該劑在同一溶劑之溶液中，則溴之紅棕色徐徐消失，而析出小鱗形之溴化物，熔於 122°C。據 Green 與 Price 稱述，是項反應，亦可作試探該劑之用。

(4) 與硝酸之反應 [Mann u. Pope, J. Ch. Soc. 121, 1754 (1922)] 二氯化β-氯乙烯砷與硝酸之作用，因被氧化而成β-氯乙烯砷酸。

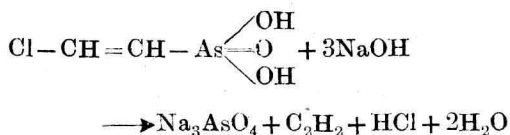


若用濃硝酸，則反應過速，故須將其反應物善爲冷卻；反之用稀硝酸，則須略爲加熱。反應時析出之β-氯乙烯砷酸，爲無色之針形結晶，可自丙酮與四氯化碳之混合液中，重行結晶而提淨之。熔於 130°C，

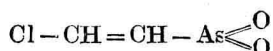


可溶於水及乙醇中。

氯乙烯砷酸與氫氧化鈉之濃溶液同熱，則分解成乙炔，砷酸鈉，及鹽酸，其反應式如下：

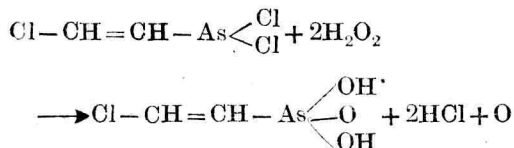


若在真空中熱至 110—115°C，則逸去一分子之水，而成相當之酸酐 (Anhydrid)，



是項酸酐為易於潮解之白粉，熱至 242°C，則分解頗速。

(5) 與過氧化氫之反應 [Wieland, Ann. 431, 38 (1923)] 二氯化氯乙烯砷與過氧化氫之作用，與上述硝酸之作用同，亦得氯乙烯砷酸，其反應式為



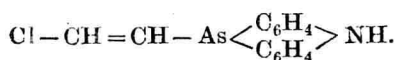
(6) 與碘化鉀之反應 二氯化氯乙烯砷與碘化鉀之作用，為放熱反應，生成二碘化氯乙烯砷， $\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}-\text{As} \begin{array}{l} \text{I} \\ \diagup \\ \text{I} \end{array}$  是為黃棕色之結晶，熔於 37.5—38.5°C。微溶於石油醚 (Ligroin)，易溶於醇及苯中 [W. Lewis u. H. Stiegler, J. Am. Ch. Soc. 47, 2551 (1925)]。

(7) 與硫化氫之反應 二氯化氯乙烯砷之醇溶液，與硫化氫作用時，生成相當之硫化物，其化學式為：



該物在純淨狀態時，爲有彈性之物質，在常用之有機溶劑中，除二硫化砷外，均不溶解。對於微生物 (Organismus)，有極強之刺激作用 [Lewis u. Stiegler, loc. cit.]。是項硫化物之生成 [Nameikin u. Nekrassow, Z. Anal. Ch. 77 285 (1929)]，亦可用作二氯化氯乙烯砷之試探反應。

(8) 與二苯胺之反應 二氯化氯乙烯砷與二苯胺 (Diphenylamin) 之作用，生成二苯胺氯乙烯砷 (Chlorvinylphenarsazin)，其化學式爲

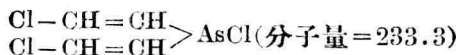


是項化合物對於眼睛有刺激作用 [Lewis u. Stiegler]。可溶於二甲苯及絕對乙醇，不溶於醚。其沸點爲 186—187°C。

純淨之二氯化氯乙烯砷，盛貯於玻璃器中，在尋常溫度不與光線接觸，尚屬安定。若有鐵質存在，則漸形變化，而成氯化式「氯乙烯」砷及叁「氯乙烯」砷。對於鋼則無顯著之侵蝕作用，故裝填於砲彈中，僅其內壁之表面略有銹生成而已。對於鉛之侵蝕作用，亦甚微弱，惟同時已能引起該劑一部分之分解矣。

該劑對於眼，鼻，均能刺激，並引起劇烈之噴嚏。呼吸 30 分鐘之致死濃度爲 0.048 mg/Liter [Vedder]。尤堪注意者，該劑與皮膚接觸後，歷某一時間，亦能發生侵害之作用 [H. Büscher, Grün- u. Gelbkreuz, S. 150, Hamburg (1932)]。致死積爲 1500 [Müller]。

b) 氯化  $\beta, \beta'$ -二氯二乙烯砷 或氯化式「 $\beta$ -氯乙烯」砷



氯化式「 $\beta$ -氯乙烯」肫為光亮透明之液體，呈微黃或黃棕色，尤以有二氯化 $\beta$ -氯乙烯肫混雜時為然。在常壓下沸於 $230^{\circ}\text{C}$ ，同時分解。其在減壓下之沸點，可列之如下：

壓力 mm Hg	沸點 $^{\circ}\text{C}$
11	113
15	119
30	136

在 $20^{\circ}\text{C}$ 時比重為1.702；蒸汽之比重為8.1。

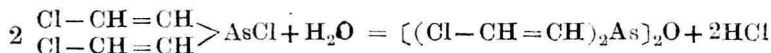
在某一溫度( $t$ )之汽壓，可由下式計算：

$$\log p = 9.983 - \frac{3295.3}{273 + t}$$

氯化式「 $\beta$ -氯乙烯」肫不溶於水及稀酸中，惟於醇及常用之有機溶劑中，溶解甚易。

**與化學反應劑之作用** 是劑與上述二氯化 $\beta$ -氯乙烯肫相似，亦具不飽和化合物之特性，及極強之反應力。茲將其各項反應，分述於下：

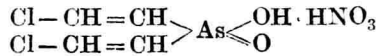
(1) **與水之反應** 是劑遇水，即在尋常溫度時 [Lewis u. Perkins, loc. cit.]，已能分解而成相當之氧化物(熔點為 $62-63^{\circ}\text{C}$ )：



(2) **與鹼類之反應** 與鹼類作用，則整個分子全行分解，生成乙炔及亞神酸。惟是項反應與上述二氯化「 $\beta$ -氯乙烯」肫之反應不同，因須熱至 $37^{\circ}\text{C}$ 以上，方得定量之結果 [Mann u. Pope, loc. cit.]。

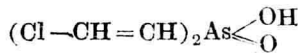
(3) **與硝酸之反應** [Mann u. Pope] 氯化式「 $\beta$ -氯乙烯」肫與濃硝

酸之作用，生成一結晶物，熔於 97—99°C，其分子之構造爲式「β-氯乙炔」次砷酸之硝酸鹽，化學式爲



是項化合物察知並無電離作用 (elektrolytische Dissoziation)。若將其溶於含有乙醇之水中，以氫氧化鈉液中和之，則即行分解。

若以三氯甲烷提取之，蒸發其提出液，則得式「氯乙炔」次砷酸之結晶 [Mann u. Pope]:

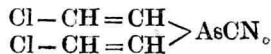


並可自四氯化碳中重行結晶以提淨之。熔於 120°C。此物與二甲次砷酸 (Kakodylsäure) 相似，具有鹼酸兩性之性質，故與酸或鹼，均可成鹽。

據 Green 與 Price 稱述，是項與硝酸之反應，可作該劑試探之用。

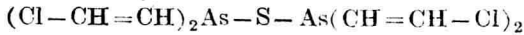
(4) 與過氧化氫之反應 氯化式「β-氯乙炔」砷與過氧化氫相遇，發生強有力之氧化作用 [Wieland]。將其反應物蒸發，則得式「氯乙炔」次砷酸之油狀液，歷時稍久，即自行凝固。若自溫水中重行結晶，可得閃光之菱形結晶，熔於 120—122°C。

(5) 與氰化鉀之反應 [Lewis u. Stiegler, J. Am. Ch. Soc. 47, 2553 (1925)]。氯化式「β-氯乙炔」砷與氰化鉀醇溶液之作用，生成氰化二「β-氯乙炔」砷：



該物爲無色無臭之油液，毒害性甚強。

(6)與硫化氫之反應 若將硫化氫通入氯化式[β-氯乙烯]砷之醇溶液中，則有熱量放出，並生成硫化雙式[氯乙烯]砷，



是項黏厚之物，呈黃棕色，可溶於醇，不溶於水。具刺激性惡心之特臭，對於黏膜有強烈之刺激作用[Lewis]。

(7)與氯胺之反應 氯化式[氯乙烯]砷以一當量之氯胺 T(Chloramin T,  $CH_3 \cdot C_6H_4 - SO_2 \cdot Na : NCl$ ) 處理之，並無加成物生成，是其與叁[氯乙烯]砷不同之點。

氯化式[氯乙烯]砷之刺激作用，較上述二氯化氯乙烯砷為弱。

e)β,β',β''-三氯三乙烯砷，或叁[β-氯乙烯]砷  $(Cl-CH=CH)_3As$ ，(分子量=259.4)。

叁[β-氯乙烯]砷於常壓下沸於260°C，同時分解。若壓力為12 mm水銀柱時，則可於138°C蒸餾而不致分解。將其冷卻，則析出大粒之結晶，熔於21.5°C [參考文字中，對於是劑熔點之記載，頗不一致。如3-4°C (Green u. Price), 13°C (Wieland), 23°C (Pope)]。在20°C時比重為1.572。蒸汽之比重為9 (空氣=1)。

在某一溫度( $t$ )之汽壓，可由下式計算：

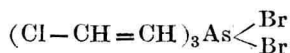
$$\log p = 9.159 - \frac{3312.4}{273+t}$$

不溶於水及稀酸，易溶於常用之有機溶劑中，惟於絕對乙醇中不易溶解。因之該劑可與上述二劑(與乙醇均可任意溶和)分離。是項性質與其熔點，均可作該劑試探之用。

與化學反應劑之作用

(1)與水之反應 叁[β-氯乙炔]砷與水並無作用,故可用水蒸汽蒸餾以免分解。

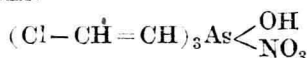
(2)與鹵素之反應 叁[β-氯乙炔]砷在苯中之溶液,以冷劑使之冷卻,加入溴之苯溶液,則析出無色小針形結晶,熔於 107°C [Mann u. Pope],是為二溴化叁[β-氯乙炔]砷 (Tri-β-Chlorvinylarsindibromid),



是項二溴化合物,若以硫化氫處理之,則起分解,而放出溴化氫,並析出硫及叁[β-氯乙炔]砷:



(3)與硝酸之反應 叁[β-氯乙炔]砷與濃硝酸之反應甚劇。試驗時,可將少量之叁[β-氯乙炔]砷(最多不得過 2 g),以等容積之濃硝酸處理之,略為加熱。迨冷卻後,則析出無色之結晶。可自三氯甲烷中重行結出,而得小針形結晶,熔於 103°C,其分子構造為叁[β-氯乙炔]砷之羟基硝酸鹽:

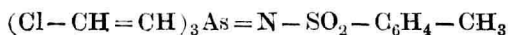


若將該硝酸鹽以當量之氫氧化鈉處理之,並用三氯甲烷以提取。則俟餾去溶劑後,即可得結晶之產物,這就是氧化叁[β-氯乙炔]砷,  $(\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH})_3\text{AsO}$ 。

是項氧化物,可自含有少量三氯甲烷之苯中重行結晶,則徐徐析出無色針形結晶,熔於 154°C 而同時分解 [Mann u. Pope]。

(4)與氯胺之反應 叁[β-氯乙炔]砷與氯胺 T, 縮合而成加成物,

其分子式爲：



是項化合物之分子中，含有 $\geq\text{As}=\text{N}-$ 團，Mann 與 Pope 稱之曰砷亞胺團(Arsinimingruppe)，亦即相當於硫亞胺團(Sulfimingruppe， $>\text{S}=\text{N}-$ )。

將一分子叁[β-氯乙炔]砷在丙酮中之溶液，以氯胺 T 處理之，煮沸 20 分鐘。過濾後，將濾液蒸發至乾，自醚中屢次重行結晶，則得無色鱗狀之結晶，熔於 124°C。

叁[β-氯乙炔]砷與上述二劑不同之點，即在是劑對於皮膚及呼吸器官，均無刺激作用。

## B. 芳香族砷類

歐戰將終時，德國方面開始應用芳香族砷類，以作戰劑。是項化合物在化學兵器上，顯示特殊之改進，當無疑義。

芳香族砷類之物理性質，化學性質，裝彈方法，以及生理上之作用，均與上述之脂肪族砷類，大相懸殊。是類化合物俱爲固體或液體物質，沸點頗高，對於熱及化學反應劑，均甚安定；空氣中之氧，亦鮮能使之氧化。裝填砲彈時，可將其溶於其他毒劑中，或盛以適宜之玻璃器，外以爆炸劑圍繞之。因之爆炸後，可使該項毒劑裂成微細之固體顆粒，而在空氣中造成一分散系統(Disperse Systeme)——爲氣懸膠體(Aerosole)。其分散相(disperse Phase)即由微細之毒劑顆粒構成。且能在空氣中停留甚久，即活性碳亦不能將其吸附。在生理上是類毒劑之毒害性，似較脂肪族砷類爲弱，惟其能引起異常猛烈之噴

嚏效應；若濃度較高，又能使人嘔吐。此類毒劑中，僅氯化二苯胂亦有侵害皮膚之作用。

工業上製造之方法，尚稱簡便，其成本亦輕。因之不論取其任一觀點，是項化合物在軍用上頗有價值，故上屆大戰時多樂用之。

1. 二氯化苯胂 (Phenylarsindichloid),  $C_6H_5-As\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}$  (分子量 = 223)

氯化二苯胂為 1878 年 La Coste 與 Michaelis [Ber. 11, 1883(1878)] 首先製成。即由苯之蒸汽及三氯化砷，一同通過灼熱之管而得。由是所得者，每有聯苯 (Diphenyl) 混雜其中，惟可用蒸餾法或結晶法，除去其雜質甚易。後該二氏 (Ann. 201, 196 (1880)) 改用更簡之方法，將二苯汞與過量之三氯化砷，同熱至  $250^\circ C$  而成是劑。

若將三苯胂與三氯化砷裝入封閉管中，於  $250^\circ C$  灼熱歷 30 小時，亦可製得二氯化苯胂 [Michaelis u. Reese, Ber. 15, 2876 (1882)]:



或將苯氯化汞 (Phenylquicksilberchlorid) 與三氯化砷，在  $100^\circ C$  灼熱 4—5 小時，亦得該劑 [Roeder u. Blasi 之方法，見 Ber. 47, 2751 (1914)]。

實驗室製備 實驗室中二氯化苯胂之製備，通常即用 Roeder 與 Blasi 之方法。在一厚壁燒瓶中，置乙酸汞 50 g，加 50 ccm 乙酸，使之溶解。全部溶解後，加入 100 ccm 不含噻吩 (或一硫二烯伍圓, Thiophen,

$\begin{matrix} CH=CH \\ | \\ CH=CH \end{matrix} > S$ ) 之苯，置沸水浴上溫熱 5 小時，待其冷卻，濾去不溶解

之部分，並以苯洗滌數次，乃將濾液蒸發至極小容積。加入氯化鈣之



醇溶液，重行過濾，以溫水洗滌數次，使鈣鹽盡行洗去。由是所得者，即苯氯化汞。稱取苯氯化汞 30 g，置入小燒瓶中，加三氯化砷 100 g，於沸水浴上溫熱 4—5 小時。先成漿狀，立時變為棕色液體，同時瓶底有結晶析出。過濾後於真空中蒸餾之，於 100°C 蒸出者為未起作用之過量三氯化砷。溫度稍高，即有二氯化苯砷餾出。

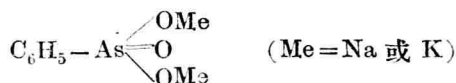
**物理性質與化學性質** 二氯化苯砷為無色液體，盛貯稍久，即呈黃色。在空氣中不能生煙。在尋常壓力下沸於 255—257°C，14 mm 時沸於 131°C。在 20°C 時，比重為 1.64。

二氯化苯砷在溫度  $t$  時之汽壓，可由下式計算：

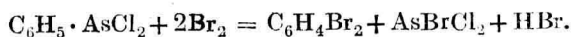
$$\log p = 9.150 - \frac{3164}{273 + t}$$

在 20°C 時揮發度為 404 mg/M<sup>3</sup>。

不溶於水，即煮沸亦不致分解。易溶於常用之有機溶劑中。與強鹼類之水溶液相作用，則成苯砷酸之相當鹽：

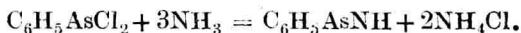


二氯化苯砷與氧，不論在尋常溫度或高溫度，均無反應。與氯生成加成物，即四氯化苯砷 (Phenyltetrachlorarsin)；與溴則不能生成加成物。若用過量之溴處理之，可使二氯化苯砷分解，而成二溴苯，二氯溴砷及溴化氫 [Raiziss, Organic Arsenical Compounds, S. 115. New York (1923)]，其反應式如下：

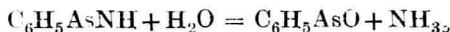


二氯化苯砷之苯溶液與氣體氯作用時，生成苯砷亞胺 (Phenylarsin-

imid) [Michaelis, Ann. 320, 291 (1902)]:



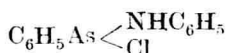
是物遇水，立即依下列反應式分解，而成氧化苯砷：



脂肪族與芳香族之伯胺及仲胺，與二氯化苯砷之反應甚劇，生成如下式之各種化合物：

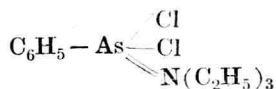


同時放出氯化氫之氣體。例如與苯胺作用，而得

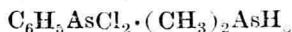


是物遇空中之水氣，易於水解而成氧化苯砷及氫氯化苯胺。

二氯化苯砷與脂肪族之叔胺反應，則成加成物，如與三乙胺作用而得



與二甲砷之作用，亦得加成物，為白色之結晶，其分子式為



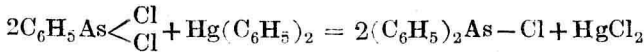
遇水蒸汽即行分解 [Dehn, J. Am. Ch. Soc. 40, 121 (1908)]。二氯化苯砷與氧化銀作用時，生成二氯化苯砷。是項結晶熔於 78.5—79.5° C，遇水分解甚易 [Gryszkiewicz u. Mitarb., Bull. Soc. Chim. (4) 41, 1323 (1927)]。

不可耐界為 16 mg/M<sup>3</sup> [Flury]。

2. 氯化二苯砷 (Diphenylarsinchlorid),  $\text{C}_6\text{H}_5 > \text{As} - \text{Cl}$  (分子量 =

264.5)

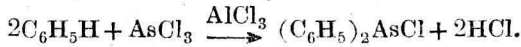
Michaelis 與 La Coste [Ann. 201, 219(1880)] 於 1880 年自二苯汞與二氯化砷在冷時之反應，製成氯化二苯砷：



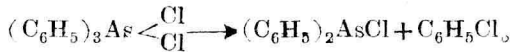
於 1917 年 9 月，首次用作戰劑，引起協約國方面無限之驚奇；以其分散之細粒，能滲透所用面具之濾毒罐故也。

製備 氯化二苯砷之製備，有下列諸法：

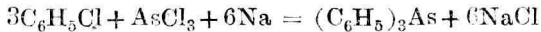
1) 三氯化砷與苯及三氯化鋁同熱，



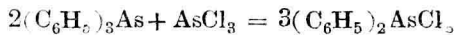
2) 二氯化三苯砷(由三苯砷與氯結合而成)之分解，



3) 氯苯與三氯化砷，及有金屬鈉存在時之作用。先成三苯砷，



三苯砷重與三氯化砷同熱，乃得氯化二苯砷，



此法製備甚易，原為 Michaelis 與 Reese [Ber. 15, 2876 (1882)] 之方法，後由 Morgan 與 Vining [J. Ch. Soc. 117, 780 (1920)] 加以改進，大戰時協約國方面多用之。

4) 重氮鹽 (Diazoniumsalz) 與亞砷酸鈉之作用，亦能得二氯化苯砷，德國方面即用此法製造，是法為 Bart 與 Schmidt (Ann. 421, 159 (1920)) 於 1912 年所創者也。

實驗室製備 實驗室中氯化二苯砷之製備 [Nenitescu, Antigaz,

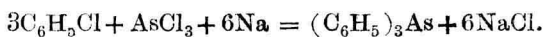
Heft II (1929)], 可依 Pope 與 Turner [J. Ch. Soc. 117, 1447 (1920)] 改進之 Michaelis 方法, 頗為簡易。

於一接有回流冷凝器之燒瓶中, 置鈉塊 57 g, 加含有 1-2% 乙酸乙酯之苯 300 cc。乙酸乙酯之加入, 取其有促進反應之功效。靜置約 30 分鐘, 使金屬鈉具有活性, 然後加入氯苯 136 g 及三氯化砷 85 g。數分鐘後, 反應進行頗劇, 故瓶外須用冷劑使之冷卻。用力攪動約歷二小時, 任其於冷劑中靜置約 10 小時。然後過濾, 以溫熱之苯將沉澱洗淨。其濾液與洗滌液併合, 而於 200°C 蒸餾之。存留之黃色油液, 即為三苯砷, 冷卻之, 使之凝固。乃取由是所得之三苯砷 37 g, 置入廣口燒瓶中, 熱至 350—360°C, 同時自接有毛細管之滴漏斗, 徐徐滴入三氯化砷 25.5 cc, 則生成暗棕色之產物。最後於減壓下蒸餾之, 即得氯化二苯砷。

**工業製造 協約國方法** 協約國所用製造氯化二苯砷之方法, 可分成下列主要之二步:

- a) 三苯砷之製備,
- b) 自三苯砷製成氯化二苯砷。

a) 三苯砷之製備 最先研究三苯砷之製造, 即用 Michaelis 之方法, 是為鈉與三氯化砷及氯苯之醚溶液之作用, 並加少量之乙酸乙酯, 使其反應加速:



惟此法於工業上應用時, 頗感困難。幸 Morgan 與 Vining 及 Pope 與 Turner 等加以改進, 其困難已大部分解決。

Morgan 與 Vining 製造三苯砷之儀器裝置, 其主要部分為一圓柱

形之反應器，中置鈉及二甲苯。蓋以鐵蓋，蓋上插溫度計，攪動桿，滴漏斗，冷凝器及與接受器相連之管。

製備時，先將等量之三氯化砷，氯苯及二甲苯於一鍋內混和。以混合液之半數，傾入反應器中，並加二甲苯稀釋之。乃將貯鈉之另一鍋熱至  $110^{\circ}\text{C}$ ，同時反應器亦加熱，至  $70^{\circ}\text{C}$  時，於劇烈攪動中徐徐加入少量熔融之鈉。15 分鐘後，續將鍋中之剩餘液，傾入反應器中。

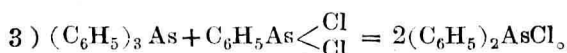
迨鈉完全加訖，繼續攪動，至溫度不再下降為止。然後溫熱至  $90^{\circ}\text{C}$ ，任其冷下。於  $60^{\circ}\text{C}$  時，用壓濾機過濾，集取其濾液於一蒸餾鍋中。加熱至  $220^{\circ}\text{C}$ ，將溶劑及未起作用之氯苯。盡行餾出，存留之液體，於冷卻後析出淺黃色之結晶，即為三苯肅。

應用此法，可於短時間內製得多量較為純淨之三苯肅。惟因最後須用熔融之鈉自滴漏斗滴下，而熔融之鈉易於凝固，每致漏斗管閉結，故製造時殊感不便。

是項困難，若用 Pope 與 Turner 之改進方法，可以避免。其裝置於鍋上接一回流冷凝器，鍋中置鈉塊，加入三氯化砷及氯苯，不用二甲苯而以苯作溶劑。因苯之沸點為  $80^{\circ}\text{C}$ ，該溫度對於反應最為相宜，而又易於保持不變。是法雖較 Morgan 之方法費時略多，惟其手續頗簡，產量較豐，亦足以相與頡頏也。

b) 自三苯肅製成氯化二苯肅 Michaelis 與 Weber 首先自三苯肅製造氯化二苯肅，其法將三苯肅與計算量之三氯化砷，同置封閉管中熱至  $250^{\circ}\text{C}$ ，歷 10 小時。並示該項轉變，即為下列三反應式之平衡狀態：





Morgan 與 Vining 研究其最適宜之環境，俾得最高之產量，察知須用轉動之壓熱器，將三苯砷與三氯化砷之混劑，熱至 250—280°C，使器內壓力到達 4.2—7 kg/cm<sup>2</sup>。二小時後，停止加熱，將其產物於二氧化碳氣中，及 20—30 mm 水銀柱壓力下分餾之，集取如下各部分：

1. 沸於 150—190°C 者，為二氯化苯砷及氯化二苯砷之混劑
2. 沸於 190—220°C 者，為氯化二苯砷。
3. 沸於 220—250°C 者為氯化二苯砷與三苯砷之混劑

其剩餘物大部為三苯砷，可用三氯甲烷提取之，餾去溶劑，與二氯化苯砷重復送入壓熱器中處理之，可得氯化二苯砷約 60%。

關於是項反應，Pope 與 Turner 察得在某種情況下，進行最宜。並稱述須先將三苯砷於無蓋鍋中熱至 350°C，然後自接有毛細管之滴漏斗，徐徐滴入三氯化砷。

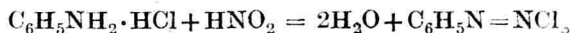
由此法製造，所得氯化二苯砷產量之大小，全視加入三氯化砷之時間延長或短促而定。此法之優點，即在能於尋常壓力下工作，故不若 Morgan 等之方法，須有壓熱器之設備。

以上所述，即為 Morgan 及 Pope 所改進之 Michaelis 方法。英法二國多用此法，以製造如下之混劑：氯化二苯砷 60—65%，及二氯化苯砷 40—35%。是項混劑即可盛貯備用，毋須重行處理之也。

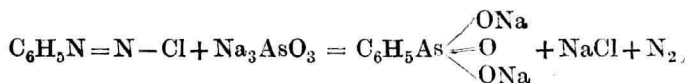
德國方法 據 Norris [J. Ind. Eng. Ch. 11, 817 (1919)] 稱述，工

廠中用此法製造氯化二苯胂之各步驟如下：

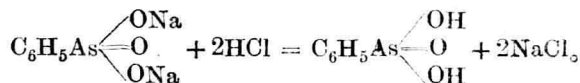
1) 自苯胺與亞硝酸製成氯化重氮苯(Benzoldiazoniumchlorid),



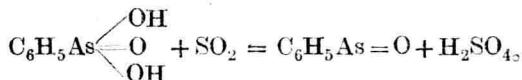
2) 氯化重氮苯與亞砷酸鈉之作用,



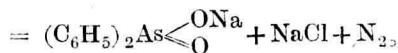
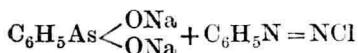
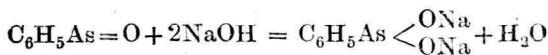
及苯胂酸之構成,



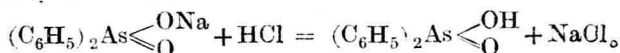
3. 苯胂酸與二氧化硫之作用, 生成氧化苯胂,



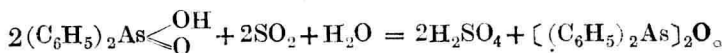
4. 將氧化苯胂溶於氫氧化鈉液中, 重與一分子之氯化重氮苯相作用,



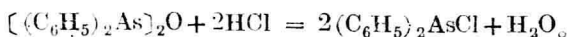
5. 二苯次胂酸之構成,



6. 二苯次胂酸與二氧化硫之還原作用,



7. 以鹽酸處理之, 則得氯化二苯胂,



**製造程序** 於大木桶 (Holzbottich) 中置苯胺 279 仟克, 溶於 3000 升水中, 及理論所需量之鹽酸, 使成氫氯化苯胺。將該溶液冷卻至 0-5°C, 加入計算量之亞硝酸鈉。由是所得之氯化重氮苯, 徐徐注入亞砷酸鈉之溶液中。該溶液即以三氧化二砷溶於氫氧化鈉液中而成。配合時須有充量鹼液, 使與氯化重氮苯中酸質相中和, 並含較理論量多 20% 之三氧化砷。又因欲使反應加速, 故另加硫酸銅 20 仟克。

乃將上項混合液攪和, 保持於 15°C 約 3 小時之久, 即得苯砷酸之鈉鹽。以壓濾機濾淨生成之膠狀物, 於濾液中加鹽酸, 使成苯砷酸。

然後將二氧化硫通入苯砷酸中, 使其還原成重油狀之氧化苯砷, 而析沉於桶底。傾去其上層液, 加 40°Bé 之氫氧化鈉液, 使之溶解。並以 8000 ccm 水稀釋之, 冷卻至 15°C, 徐徐加入一部分如上配合之氯化重氮苯溶液。由是構成二苯次砷酸之鈉鹽。乃以鹽酸處理之, 使略呈酸性, 濾出所得之二苯次砷酸。重將二苯次砷酸溶於 20°Bé 之鹽酸中 (每二苯次砷酸一份, 須用鹽酸三份), 傾注於鐵鍋內, 其內壁為磚瓦砌成。溫熱至 80°C, 通入二氧化硫, 歷 8 小時。則二苯次砷酸生成相當之氧化物, 再與鹽酸作用, 乃得氯化二苯砷之油液析沉於鍋底。最後將其分出, 於真空中乾燥之。

**物理性質與化學性質** 粗製之氯化二苯砷為深棕色之液體, 歷時稍久漸成黏厚半固體之物。純淨者為白色之結晶。該劑具有二種結晶: 其一頗安定, 熔於 38.7-38.9°C, 另一則否, 熔於 18.2-18.4°C。其不安定者轉變為安定性之結晶甚易 [Gibson u. Vining, J. Ch. Soc. 125, 909 (1924)]。在尋常壓力下, 沸於 333°C, 在其他減壓下之沸點,



見下表(Liebermann):

壓力 mm Hg	沸點°C
10	150
20	193
30	205
55	224
102	245

在  $t$  溫度, 氯化二苯肼之汽壓, 可由下式計算之:

$$\log p = 7.8930 - \frac{3288}{273 + t}$$

下表所列, 即為各溫度時氯化二苯肼之汽壓:

溫度°C	汽壓 mm Hg	溫度°C	汽壓 mm Hg
0	0.0001	55	0.0074
20	0.0005	65	0.0146
25	0.0007	75	0.0275
45	0.0036		

氯化二苯肼在尋常溫度之揮發度甚小; 20°C 時為 0.3 mg/M<sup>3</sup>。於 98°C 時, 則增至 894 mg/M<sup>3</sup>。

比熱為 0.217 卡, 汽化熱為 56.6 卡。膨脹係數為 0.00075。其固體在 40°C 時比重為 1.363; 液體在 45°C 時之比重為 1.358。

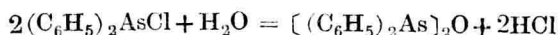
微溶於水, 100 ccm 水中僅溶 0.2 g 弱。易溶於四氯化碳, 光氣, 及氯化苦中。在其他溶劑中可溶之數量, 約計如下:

溶劑	溶劑容積 ccm	可溶氯化二苯肼之數量 g
絕對乙醇	100	20
石油	100	50

苯	100	100
橄欖油	100	14

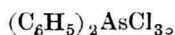
### 與化學反應劑之作用

(1) 與水之反應 氯化二苯砷與水之水解作用，生成氧化雙二苯砷 熔點為 92.5—93.5°C，其反應式如下：



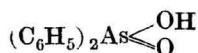
據稱 [Liebermann, loc. cit.] 在正常之溼度狀況下，反應甚緩，惟在水溶液中或以氫氧化鈉之醇溶液處理時，則水解較速。若有橄欖油或松節油之存在，亦可使水解加速。且於後者，又能引起氧化作用而成二苯次砷酸。

(2) 與鹵素之反應 氯化二苯砷與氯之作用，生成三氯化二苯砷之結晶物：



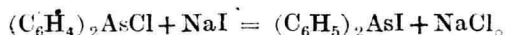
是項三氯衍生物，於冷時遇水，則成氧氯化二苯砷，並立即轉變成二苯次砷酸。據 Meyer 所述，三氯化二苯砷並無毒害作用。

(3) 與硝酸之反應 氯化二苯砷與硝酸同熱，則氧化而成二苯次砷酸：



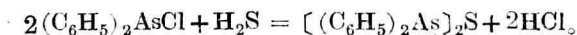
為無色結晶，熔於 175°C。微溶於熱水，易溶於冷水，醇，及鹼溶液中。

(4) 與碘化鈉之反應 氯化二苯砷之丙酮溶液，與碘化鈉之作用，生成碘化二苯砷 (Steinkopf u. Schwen, Ber. 54, 1459 (1921))



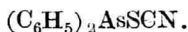
爲微黃色閃光之結晶，熔點爲 $40.5^{\circ}\text{C}$ 。不溶於水，微溶於冷乙醇，易溶於熱乙醇，醚，苯，丙酮等。

(5) 與硫化氫之反應 氯化二苯胂與硫化氫之作用，生成硫化雙二苯胂之結晶 [Raiziss u. Gavron, *Organic Arsenic Compounds*, S. 216, New York (1923)]:



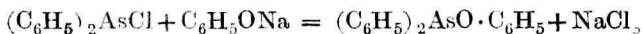
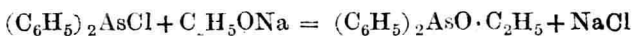
其熔點爲 $64^{\circ}\text{C}$ 。硫化鈉與氯化二苯胂之苯溶液作用，亦得是物 [Morgan u. Vining, *J. Ch. Soc.* 117, 777 (1920)]。若將氯化二苯胂以氰化汞或氰化銀處理之，則得氰化二苯胂。

(6) 與硫氰化鈉之反應 硫氰化鈉之丙酮溶液與氯化二苯胂之丙酮溶液作用時，生成硫氰化二苯胂 [Steinkopf u. W. Mieg, *Ber.* 53, 1013 (1920)]，



爲油狀液體，易呈棕色。與苯及丙酮可任意溶和。與水作用，則析出硫氰基團。

(7) 與醇鈉及酚鈉之反應 其反應式如下 [Michaelis, *Ann.* 321, 143 (1902)]:



(8) 與碘甲烷之反應 氯化二苯胂與碘甲烷，於封閉管中同熱至 $100^{\circ}\text{C}$ ，則得碘化二苯胂與三碘化二甲二苯胂， $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsI}_3$ ，之混合物 [Steinkopf u. Schwen, *Ber.* 54, 1458 (1921)]。

氯化二苯胂對於加熱之影響，頗爲特殊。若熱過其熔點，至 $230^{\circ}\text{C}$

時，略呈黃色，而性質不變。如繼續加熱至 300—340°C，則呈暗棕色，惟由分析之結果，察知並無突顯之分解。

氯化二苯胂對於爆炸極為安定，故可混入爆炸劑中，而於爆炸時，並不分解。

對於金屬，如鐵，鉛等，均不侵蝕。

在任一狀態時（不論為固態，液態或氣態），對於皮膚均不能侵害。最低刺激之濃度為 0.1 mg/M<sup>3</sup> [Müller]。不可耐界為 1—2 mg/M<sup>3</sup> [Flury-Zernik]。致死積為 4000 [Müller]。

### 3. 溴化二苯胂 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>As—Br (分子量=309)

該劑為 1880 年 La Coste 與 Michaelis [Ann. 201, 230 (1880)] 首先製成。實驗室中製備時，可依 Steinkopf [Steinkopf u. Schwen, Ber. 54, 1458 (1921)] 之方法，將氧化二苯胂 35 g，與一分子以上之溴化氫，於 115—120°C 煮熱 4 小時，即成。

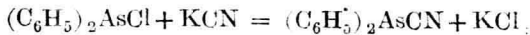
工業上亦可用同樣之方法製造。氧化二苯胂之製備，即依製造氯化二苯胂時所述之方法，由三溴化砷與三苯胂於 300—350°C 相作用；或用重氮法 (Diazotierung)，而以溴化氫代氯化氫。

溴化二苯胂為白色結晶，熔於 54—56°C，以化學觀點言，當有與氯化二苯胂相似之性質。

### 4. 氰化二苯胂 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>As—CN (分子量=255)

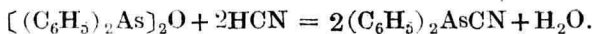
大戰將終時 (1918 年 7 月)，氰化二苯胂曾單獨或與氯化二苯胂相混，而用作戰劑。

其製法，據 Norris [J. Ind. Eng. Ch. 11, 826 (1919)] 所述，即為氰化鉀與氯化二苯胂在冷時之作用：



據最近之研究〔Mc. Kenzie u. Wood, J. Ch. Soc. 117, 406 (1920); Nenitescu, Antigaz. 1929, Heft II und III〕, 謂應用是法以製氰化二苯胂, 未見優越, 因該化合物對於鹼性反應劑, 如氰化鉀或鈉, 頗為敏感故也。

戰後曾用他法, 同時又能製成氰化二苯胂。即將氧化二苯胂以氫氰酸處理之, 或將氰化二苯胂及其硫化物, 以重金屬之氰化物處理之。氧化二苯胂與氫氰酸之反應, 可在尋常溫度時〔Mc. Kenzie u. Wood, J. Ch. Soc. 117, 413 (1920)〕, 或於熱至  $100^\circ\text{C}$  之封閉管中 (約歷二小時)〔Steinkopf u. Schwen, Ber. 54, 1460 (1921)〕進行。其反應式為



實施是項氰化重金屬之反應時, 可將氰化二苯胂以乾燥新製之氰化銀, 於  $150-160^\circ\text{C}$  處理 3 小時; 或將硫化二苯胂以氰化汞於  $160-200^\circ\text{C}$  處理之〔Morgan u. Vining, J. Ch. Soc. 117, 777 (1920)〕。

**實驗室製備** 實驗室中, 氰化二苯胂可自氰化鉀與氯化二苯胂之作用製成。

於一  $50-100\text{ ccm}$  燒瓶中, 置氰化鉀 4.5 g, 與水  $20-25\text{ ccm}$  之溶液, 加入氯化二苯胂 15 g。置水浴上熱至  $60-70^\circ\text{C}$ , 同時用力攪動歷 2-3 小時, 乃於瓶底分出油液, 以水洗淨, 冷卻之使成結晶。由是所得之產物, 重於減壓下蒸餾之, 使之純淨。此法之產量, 約合理論值  $80-90\%$ 〔Nekrassow〕。

若依下述 Steinkopf〔Ber. 54, 1460 (1921)〕之方法, 則其產量更

高：於一玻管中，置氯化二苯肼 10 g，及無水氫氰酸 6 g（約合理論量之 5 倍）。用直接火焰於 100°C 灼熱約 2 小時，使之熔融。冷卻後，以醚提取其剩餘物。然後蒸發去醚，於減壓下（13—15 mm）蒸餾之。

**工業製造** 德國方面氰化二苯肼之製造，悉依 Norris 記載之方法。即由氯化二苯肼與氰化鉀之濃水溶液，於 60°C 同熱而成。惟須應用 5% 過量之碘化鉀，及反應進行時，須繼續攪動。

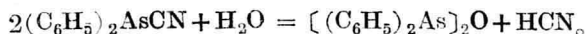
**物理性質與化學性質** 氰化二苯肼為無色棱形結晶，具銳刺之苦杏仁特臭。熔於 35°C [Sturniolo]，32—34°C [Mc. Kenzie]，31.5°C [Steinkopf]。在減壓下之沸點為：213°C (21 mm 水銀柱)，200—201°C (13.5 mm 水銀柱)。其在 760 mm 大氣壓下之沸點，自汽壓曲線圖中檢知，當為 377°C [Herbst, Kolloidchem. Beihefte 23, 340 (1926)]。比重為 1.45。

氰化二苯肼之汽壓甚小，在 20°C 時僅為 0.0002 mm 水銀柱。因之欲於空曠處收穫相當之效應，非使其散播成微細之顆粒不為功。若將氰化二苯肼與適宜之爆炸劑，裝入炸彈中，則由爆炸之結果，可使其氣化，而達到是項目的。蓋因氣化後之氰化二苯肼，遇冷而成超顯微鏡之細粒故也。是項細粒之特性，即在活性碳及其他化學劑，均不能將其吸去。故欲得完備之防護，須於濾毒罐中裝一濾煙層——紙箔或毛氈。

氰化二苯肼略溶於水，易溶於醇，苯，醚，三氯甲烷及石油醚 (Ligroin) 中。

氰化二苯肼似為不甚安定之化合物，因其三價砷原子，易於轉變成五價故也。

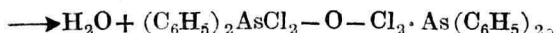
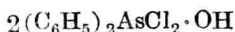
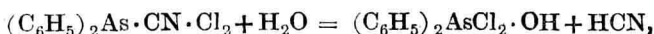
對於空氣中之水汽分解尚緩，生成氫氰酸及氧化雙二苯胂（熔點為 92—93°C），其反應式如下：



若以熱水及鹼類之水溶液或醇溶液處理之，則分解甚速。

由此可知，以水汽蒸餾氰化二苯胂，不若於減壓下（100 mm 水銀柱）蒸餾為佳。是項氧化物之結晶，微溶於水，易溶於醇，醚，及三氯甲烷中。

氯與氰化二苯胂之苯溶液作用時，生成一熔於 115°C 之物質。據迄今已知之事實 [Mc Kenzie] 推論，似為四苯四氯胂酸之酸酐 (Anhydrid der Tetraphenyltetrachlorarsinsäure,  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCl}_2]_2\text{O}$ )。其反應式或為：



是物於空中可以發烟。其水溶液，於冷卻後，析出二苯次胂酸。

氰化二苯胂與硝酸，或 2% 過氧化氫，置水浴上同熱，或於冷時與溴水作用，均可使之氧化，而成二苯次胂酸， $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsO} \cdot \text{OH}$ 。是酸為針形結晶，熔於 175°C。其鹼金屬鹽易溶於水。其鐵鹽為白色粉末，加熱即行分解 [G. Sturniolo u. G. Bellinzoni, Boll Ch. Farm. 58, 409 (1919); Gazz Chim. It. 49, 326, (1919)]。

若將氰化二苯胂與碘甲烷，裝入封閉管中，於 100 °C 灼熱 6 小時，則得碘化二苯二甲胂及三碘化二苯二甲胂 (Diphenyldimethyl-

arsinodid u -trijodid)。

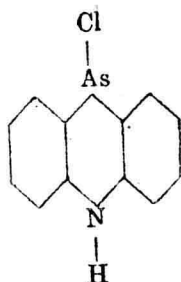
氯化二苯肼可由嗅覺察知之最低濃度，為 0.01 mg/M<sup>3</sup> [Lindemann]，或 0.005 mg/M<sup>3</sup> [Meyer]。

不可耐界為 0.25 g/M<sup>3</sup> [Flury]。致死積為 4000 [Müller]。

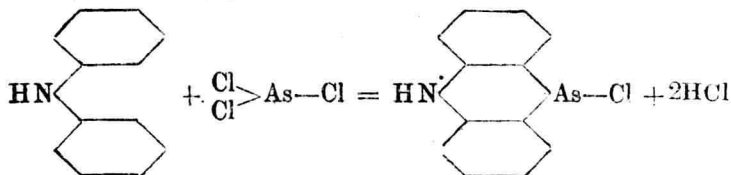
### C. 雜環族肼類

砷之雜環族化合物之研究，於1914—1918年大戰時已早開始。因之有戰劑性質與芳香族肼類相等或更優越之物質發明。其中尤以製造簡便之亞當氏氣 (Adamsit) 最為重要。

亞當氏氣之化學名稱，為氯化二苯胺肼類 (Diphenylaminarsinchlorid)，其構造式如下：

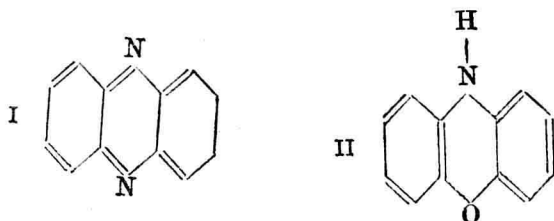


係由三氯化砷與二苯胺之作用構成，



其構造與其他化合物，如二苯二氮圖 (Phenazin, I) 及二苯胺氧圖 (Phenoxazin, II)，完全相似。

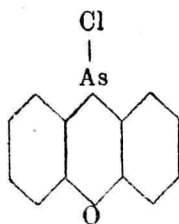




故以氯化二苯胺肼圖名之，頗為洽當。

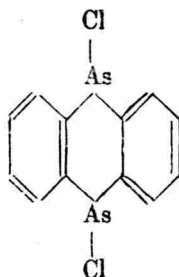
最近[Barton u. Gibson, *J. Ch. Soc.* (1924) S. 2275; (1926) S. 464; C. Nenitescu, *Antigaz*, (1929) Heft II-III]競相研究與亞當氏氣相似及其同系之化合物，其中足堪稱述者，有溴化二苯胺肼圖 (Phenarsazinbromid)。係由三溴化砷與二苯胺之作用製成[Bayer, D. R. P. 281,049]。及其相當之碘化物[Rasuwajew u. Benediktow, *Ber.* 63, 346(1930)]，氟化物[Gibson u. Mitarb., *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 49, 1006(1930)]，與氯化物[Gryskiewicz u. Mitarb, *Bull Soc. Chim.* 41, 1323 (1927)]。此類化合物俱有與氯化二苯胺肼圖相似之毒性。

此外又製成二苯肼圖之衍生物。如氯化二苯氧肼圖 (Phenoxarsazin)，



由 Lewis [*J. Am. Ch. Soc.* 43, 892 (1921)] 與 Turner [*J. Ch. Soc.* 127, 544 (1925)] 先後製成。及 Kalb [*Ann.* 423, 63 (1921)] 製得

之二氯化二苯胂圓(Arsanthren),

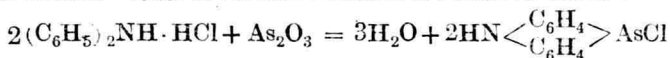


該二化合物之性質，與氯化二苯胺胂圓頗為相似，惟其製造方法極感困難耳。

1. 氯化二苯胺胂圓(即亞當氏氣),  $\text{HN} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{AsCl}$  (分子量 = 277.5)

據 Hanslian 稱述, 德人 Wieland 於 1915 年曾製得是劑。及後 1918 年 1 月 Adams 獨自製成 (與 Wieland 之工作, 並無關係), 故現以亞當氏氣 (Adamsit) 名之。惟關於是劑軍用上之重要性, 及化學性質與生理性質之研究, 是當歸功於英美二國也。

**實驗室製備** 根據 Contardi [Giorn. Ch. Appl. 1, 11 (1920)] 之方法, 自氫氯化二苯胺及氧化亞砷製備亞當氏氣, 頗為簡易。

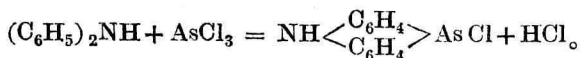


在一 300 ccm 之瓷皿中, 置二苯胺 42 g, 及濃鹽酸 (比重 1.19) 21 ccm, 用力攪拌, 並溫熱之使水分逸出, 乃得氫氯化二苯胺之白色粉末。繼於 50-60°C 烘乾約 2-3 小時。加入三氧化二砷 25 g, 用力攪和, 熱至熔融。迨全部熔化後, 繼續加熱, 使溫度徐徐上升。至 140°C 時, 反

應頗為猛烈，同時有水汽逸出。約歷 3—4 小時，溫度已升至 200°C，並無水汽繼續放出，則知反應已畢。乃將其產物，自二甲苯中結晶，而得純淨之亞當氏氣，其產量約與理論值相等。

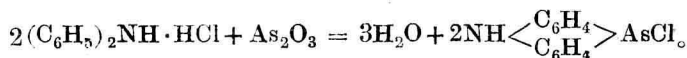
### 工業製造

1. 美國方法 美國 Edgewood 廠所用製造亞當氏氣之方法，即根據下列二苯胺與三氯化砷之反應：



**製造程序** 於裝有回流冷凝器及攪動機之雙層大鍋中，置二苯胺 642 仟克熱至 150°C，加入三氯化砷 730 仟克（較理論量多 10%），繼續加熱，歷 5 小時。反應進行時，溫度自行升至 250°C。其放出之多量氯化氫，則經冷凝器，導入特製之吸收塔，而以水吸收之。反應完竣後，將其產物注入貯水器中，以資洗滌。乃置離心乾燥器內，於 30°C 使之乾燥。其產量約 80%。

2. 意國方法 此法及 Contardi 於歐戰時所制定者，較上述美國製法更為簡便。該氏因研究新方法製造二苯胺之結果，察知二苯胺之鹽酸鹽，熱至 100°C 以上，則全部析成二苯胺及鹽酸。並悉是項析離作用，對於亞當氏氣之製造上頗堪利用，即謂三氧化二砷與二苯胺之鹽酸鹽可代三氯化砷及二苯胺之用。其反應式為：



應用此法製造時，可將氫氯化二苯胺與三氧化二砷混和，熱至 130°C，使其熔化。然後徐徐升至 200°C，迨不再有水汽逸出，即知反應已畢。其產量為 95%。

工廠中製造之設備，如圖十七所示，即為 Contardi 用以製造大量之亞當氏氣。

是項反應於鑄鐵鍋 A 中進行，鍋內裝有螺旋形之攪動器 B，使溶液向上流動。同時將液體中混懸之固體，顆粒播散，而隨之上升。鍋蓋之中心，裝有攪動器之齒輪；旁有圓孔 C，可插漏斗，為裝入氫化二苯胺及三氧化二砷之用。另有一小孔，則插溫度計 T，俾知反應物之溫度。鍋底接直徑為 10 cm 之管，有活塞 D，以資閉啓，為取出產物之用。鍋之周圍，為磚泥所砌之竈座 L，並有熱氣燧道 f, f' 及 f''，可以加熱。

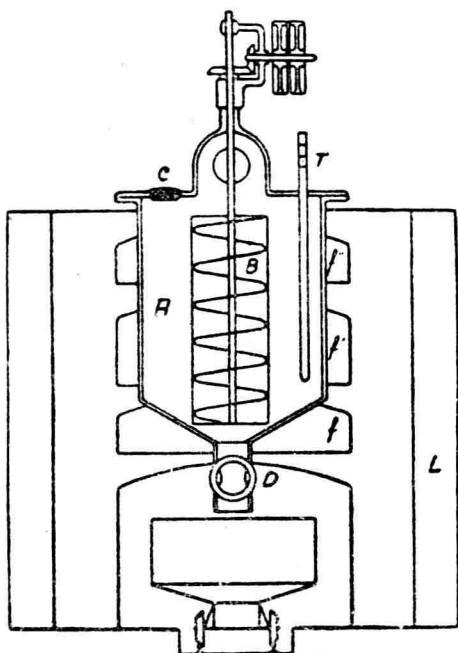


圖 一 七

製造時，以四鍋為一組，每 24 小時，可製成亞當氏氣 6 公噸。

是項新方法與美國製法不同之點，即在不用鹽酸，可省經費三分之二以上，並直接用三氧化二砷，故無先行製成三氯化砷之必要。且可避免處理大量含砷產物時之種種困難，而是項困難又非美國方法之所可倖免者。

**物理性質與化學性質** 亞當氏氣之粗製品，為深綠色或棕色之結

晶物。可用結晶法將其提淨，或用真空昇華法則更佳。純淨者為淺金黃色之結晶，熔於 193—195°C。在尋常溫度時並無臭味。其沸點由汽壓曲線上檢知，當為 410°C，比熱為 0.268 卡，汽化熱為 54.8 卡。

亞當氏氣在尋常溫度時揮發度甚小。其在各溫度之汽壓如下表：

溫度 °C	汽壓 mm Hg
0	$5 \times 10^{-16}$
20	$2 \times 10^{-13}$
40	$2 \times 10^{-11}$
100	$2 \times 10^{-6}$
150	$3 \times 10^{-3}$

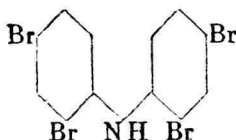
在 20°C 時比重為 1.648。

不溶於水，微溶於常用之有機溶劑，如苯，二甲苯等。不溶於光氣中，在尋常溫度時，四氯化碳中亦不易溶解。惟可溶於濃硫酸中，呈深顯之楊梅紅色。

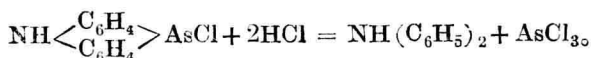
#### 與化學反應劑之作用

(1) 與水之反應 亞當氏氣與上述之含砷化物不同；對於水之反應甚緩，於較高溫度始有水解作用。水解後生成者，為深橘紅色之物，其化學構造尚未全悉。

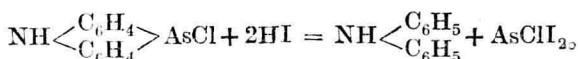
(2) 與溴之反應 亞當氏氣之丙酮溶液與溴之作用，生成相當之溴衍生物，同時分子之一部分分解，而成四溴二苯胺 (Tetrabromdiphenylamin) [ L. Elson u. C. Gibson, J. Ch. Soc. 1929, S. 1080 ], 其構造式為：



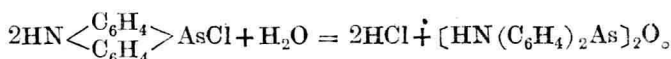
(3)與鹽酸之反應 在160°C時亞當氏氣以氯化氫氣體處理之,則依下式分解成二苯胺及三氯化砷(O. Seide u. Gorski, Ber. 62, 2187 (1929)):



(4)與碘化氫之反應 若將亞當氏氣於水浴上以碘化氫之水溶液處理之,則與上述之反應相似,而亦成二苯胺[G. Rasuwajew, Ber. 64, 2860 (2931)]:

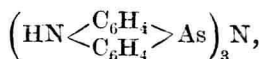


(5)與鹼類之反應 亞當氏氣與鹼類之作用,生成二苯胺腫圍之氧化物,其反應式如下:



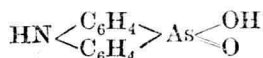
是項氧化物具強有力之刺激性,為無色鱗片形之結晶,熔點在350°C以上,於大多數有機溶劑中,俱不易溶解。加熱時可與醇類及酚類相作用。

(6)與氫之反應 若將乾燥之氫氣,通入亞當氏氣之二甲苯溶液中,則得叁[二苯胺腫圍]胺(Triphenarsazinamin),



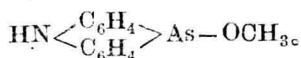
熔於295—300°C。

(7) 與氧化劑之反應 亞當氏氣與氧化劑之作用，可使三價砷原子增為五價。如與過氧化氫之作用，生成二苯胺胂圓酸 (Phenarsazinsäure)，



惟與硝酸之作用，在某種情況下，仍能保持其三價砷原子，而引入一個或二個硝基團。該項硝基團與次氨基團成隣位或對位 [Wieland u. Rheinheimer, Ann. 423, 7 (1921)]。據 Libermann [Ximii i Tecnologia Otravljajuscix Vescestv, S. 286, Moskau (1931)] 謂是項硝基衍生物，具有強烈之刺激效能。

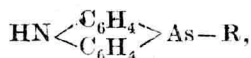
(8) 與氰化鈉之反應 亞當氏氣與氰化鈉之甲醇溶液作用時，並不生成相當之氰化物，而得相當之甲酯，如下式：



是物熔於194°C。與水同熱，則成氧化雙二苯胺胂圓。

Gryskiewicz [Bull. Soc. Chim. 41, 1323 (1927)] 自亞當氏氣與氰化銀之作用，製成氰化二苯胺胂圓。為微黃色之結晶，熔於227°C，同時分解。在軍事應用之立場言，是物之毒作用較氰化二苯胂尤強；惟對於熱及爆炸，均不若氰化二苯胂安定，是其劣點 [U. Müller, Militär Wochenblatt 21, 757 (1931)]。

(9) 與 Grignard 反應劑之作用 亞當氏氣與 Grignard 反應劑之作用，生成相當之脂肪族烷基或芳香族烴基之衍生物，如下式 [Aeschlimann, J. Ch. Soc. 129, 413 (1927)]：



亞當氏氣加熱時有特殊之現象，即謂熱至 193—194°C 時，即開始熔化，直至 320°C 仍未能全熔，且轉呈深棕色。若僅為短時間之加熱，即升至 370°C，亦不致使之分解。慎為冷卻，可得結晶物，其色較原有者更深。

在空曠區域應用時，毋須將其提淨，蓋實際上粗製品之應用，固無異於純淨物也。

最低之刺激濃度為 0.1 mg/M<sup>3</sup> [Müller]，不可耐界為 0.4 mg/M<sup>3</sup>。

## 砷化合物之分析

試探 於研究含砷物時所用之各種方法，均可作為試探之用。茲將常用諸法，載述於下：

**Gutzeit 之方法**，此法曾由 Sanger 與 Black [J. Soc. Ch. Ind. 26, 1115 (1907); Z. anorg. Ch. 58, 121 (1908)] 加以改良。此法應用浸漬氯化汞液之試紙，以試探砷化物。因該項試紙與砷化氫相遇，則自白色變為棕色。故通常先將欲加試探之砷化物，分解成三氧化二砷，然後還原之，使成砷化氫，方能應用是項試紙，以定砷化物之有無。試紙之製備，即將濾紙條浸漬於 5% 氯化汞之水溶液中，取出於室內溫度涼乾，重復浸漬四五次後，即可應用。是項試紙，須存貯於不透光之密閉器中，並加五氧化二磷，使之極為乾燥，因該紙對於光及水汽，極為敏感故也。

**試探方法** 取某一數量之試樣，依 Ewins 之方法使其分解。乃將



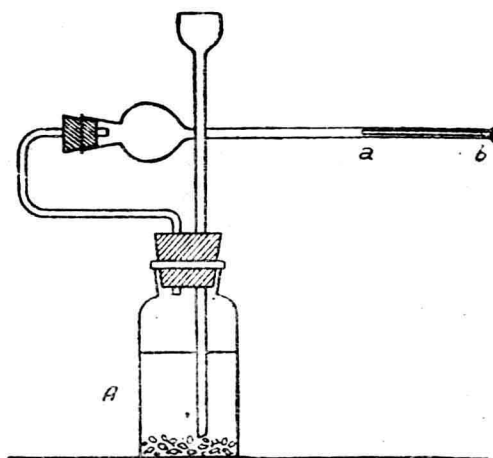


圖 一 八

該含有三氧化二砷之液體，以鋅及鹽酸還原之。所需之裝置，見圖十八。A 為 30 cm 之廣口瓶，上有二孔塞。一插小漏斗，一插彎曲之玻璃管，套一橡皮塞，與一有玻璃球（直徑約 1.2 cm）之細玻璃管相連。玻璃球中裝乾燥之木棉（於濃硫酸上使之乾燥），為濾去塵末之

用，細玻璃管中則置試紙一條。實施還原作用時，於瓶中置鋅片 3g，自漏斗流入 15 cm 稀鹽酸（1:6）。先使氫逸出約 10 分鐘，若試紙自行變色，則須將反應劑中含有之雜質——砷——完全分解。然後加入少量之試液，數分鐘內即可使試紙變為黃棕色，其深淺當視含砷量之多寡而定。

此法試探之最低限度，為三氧化二砷 0.00008 mg，故亦可作砷化合物定量測定之用。

Bougault [J. Pharm. Ch. 26, 13 (1907)] 之反應劑 是項試探砷化合物之方法，即根據砷化合物與次磷酸（Unterphosphorige Säure）之反應，而呈棕色或生成棕色之沉澱。

Bougault 之反應劑配合如下：以次磷酸鹽 10 g，及水 10 g，加熱使之溶解，加入鹽酸（比重 = 1.17）使成 100 cm。靜置片刻後，傾出其

澄清液，使與析出之氯化鈉分離，如欲增加是劑之敏感度，可於試液每 10 ccm 中，滴入  $\frac{1}{10}$ N 碘化鉀溶液 1—2 滴。

試探時於 5 ccm 反應劑中，加 1—2 ccm 試樣。置水浴上徐徐加熱，繼則煮沸 15—60 分鐘。若有砷化物之存在，則即行變色或析出有色之沉澱。其色調為橘棕至棕黑。須視試樣中含砷量之多寡而異。

除若干含砷毒劑有特殊之方法試探外，凡屬脂肪族砷類，均可引用下列諸法：

**用硫化氫之方法** [S. Nametkin u. W. Nekrassow, Z. Anal. Ch., 77, 285 (1929)] 脂肪族砷類——二氯化甲砷，二氯化乙砷，與二氯化  $\beta$ -氯乙烯砷——之試探方法，即將該類化合物以硫化氫處理之，使生成相當之硫化砷，析為白色之沉澱 [A. Baeyer, Ann., 107, 279 (1858)],



實施此法時，將試樣之水溶液或醇溶液 1—2 ccm，加 2—3 滴硫化氫之水溶液。如有氯化砷之存在，於數秒鐘內即現混濁狀，或因含量較多而析出白色無定形之沉澱。

其敏感度約為氯化砷 0.02—0.05 mg。並知水溶液較醇溶液更為敏感。若為二氯化  $\beta$ -氯乙烯砷之試樣，則須避免過量之硫化氫。

**用硝酸亞汞之方法** 脂肪族之氯化砷，亦可用硝酸亞汞之溶液試探之，且其反應情形又因化合物之不同而異：如與二氯化甲砷生成灰黑色之沉澱；與二氯化乙砷生成白色沉澱，而迅即轉為灰色；與二氯化  $\beta$ -氯乙烯砷生成純白色之沉澱。

是項脂肪族砷類與硝酸亞汞之反應，雖可將各物個別檢出，但其

敏感度尚不及硫化氫之反應云。

**定量測定** 含砷毒劑之定量測定；普通即以常用之方法使之分解，然後用重量法或容量法，測定其砷之含量。

**德國醫藥上所用之方法** 將稱定之試樣 (0.2—0.3 g)，與 10 ccm 濃硫酸及 1 ccm 發烟硝酸，同置 100 ccm 之小口燒瓶中，加熱煮沸。冷卻後，沖入 50 ccm 之水，蒸發至乾，重復依上法處理之。迨其溶液冷下，連續加入水 10 ccm，碘化鉀 2 g，及適量之水，使沉澱全部溶解，乃於 30 分鐘後，滴定其析出之游離碘質(毋須應用任何指示劑)。

**Ewins [J. Ch. Soc. 109, 1355 (1916)] 之方法** 於 300 ccm 之 Kjeldahl 燒瓶中，將稱定之試樣 (0.1—0.2g)，與硫酸鉀 10 g，澱粉 0.2—0.3 g，及濃硫酸 20 ccm 相混和。於 Bunsen 燈上灼熱 10—15 分鐘，繼續強熱約 4 小時，至試樣全部分解為止。乃將瓶中液體冷卻之，傾入容積約 350 ccm 之燒瓶中。加氫氧化鈉液使呈鹼性。冷卻至 30—40° C，滴入硫酸數滴，使微呈酸性。然後以碳酸鈉之飽和溶液中和之，並多加 5—10 ccm 過量之碳酸鈉液。由是生成之亞砷酸，即以碘溶液滴定之，用澱粉為指示劑。

**Robertson [J. Am. Ch. Soc. 43, 182 (1921)] 之方法** 此法可分下列各步：

- a) 硝酸之處理。
- b) 以硫酸銨驅除硝基化合物。
- c) 以碘溶液滴定其生成之亞砷酸鹽。

於錐形燒瓶中置試樣 0.2 g，加濃硫酸 5 ccm，及發烟硝酸 1 ccm，煮沸約一小時。慎為冷卻，續加發烟硝酸 10—15 滴，重熱 5 分鐘，使

全部分解。然後加入固體硫酸銨 1 g, 振盪之, 使氮盡行放出。冷卻後以水稀釋至 60—70 cc。

乃將碘化鉀 1 g 及素燒瓷片少許, 加至該項混劑中。於瓶口置一球形玻璃泡, 使溶液蒸發至 40 cc; 其析出之游離碘, 可用  $\frac{1}{100}$  N 硫代硫酸鈉液使之褪色, 並以冷水稀釋至 100—120 cc。然後將其溶液傾入另一 500 cc 之燒瓶中, 瓶內預置 4 N 碳酸鈉液 50 cc, 其剩餘之酸質, 續用過量之碳酸氫鈉液中和之。乃加澱粉為指示劑, 以碘溶液滴定之。

**Rogers** [Canadian Ch. J. 3, 398 (1919)] 之方法 是法亦根據砷化物與硝酸及高硫酸銨 (Ammoniumpersulfat) 之分解作用, 加碘化鉀後而滴定其析出之碘。

將試樣 0.5 g, 準確秤入 500 cc 之燒瓶中, 加水 10 cc, 及濃硝酸 5 cc。溫熱後加入高硫酸銨, 至溶液全部澄清始止。

若其溶液現有不易消滅之黃色, 則知該試樣難於分解, 故須重加水數 cc, 及高硫酸銨數 g, 再行煮沸數分鐘。

乃將其溶液以水 100 cc 稀釋之, 加入 5 cc 純淨磷酸氫鈉銨之飽和溶液, 及過量之鎂鹽混合劑 (Magnesiamischung), 約 40 cc。如有沉澱析出, 則以稀硝酸使之溶解, 然後熱之至沸, 加過量之氨水, 靜置約 2 小時。乃將其沉澱濾出, 以稀氨水洗淨, 溶於 70 cc 稀鹽酸 (3:2) 中。

於所得之鹽酸溶液中, 加入碘化鉀 3 g 與水 6 cc 之溶液, 及水 70 cc。由是析出之游離碘, 即可用硫代硫酸鈉溶液滴定之。

某數種含砷戰劑, 又有特效之測定方法, 茲並述如下:

**二氯化甲肼之測定** 是項測定即用素著之 Uhlinger 與 Cook [J. Ind. End. Ch. 11, 105 (1919)] 之方法。

將試樣 5 ccm, 以水 200 ccm 處理之, 中和其水解後生成之鹽酸, 以 Lackmus 為指示劑。然後加入碳酸氫鈉, 而以  $\frac{1}{10}N$  碘化鉀溶液滴定之。

**二氯化  $\beta$ -氯乙烯肼之測定** 通常即依 Lewis-Perkins [J. Ind. Eng. Ch. 15, 290 (1923)] 方法以測定之。

此法根據二氯化  $\beta$ -氯乙烯肼以 15% 氫氧化鈉液處理時, 於  $37^{\circ}C$  以上即可全部分解, 而放出全量之乙炔。

儀器裝置見圖十九。B 為 50 ccm 之廣口燒瓶中, 置秤定之試樣

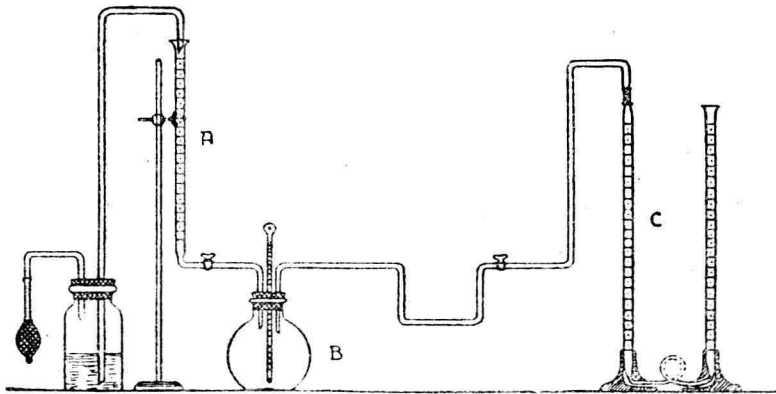


圖 一 九

0.2—0.4 g. 自滴管 A 流入 5 ccm 15% 之氫氧化鈉液。瓶中液體之溫度, 使昇至  $37^{\circ}C$  左右。搖動 15 分鐘後, 分解作用已竣。由滴定管 C 讀出之乙炔體積, 即可算得試樣中二氯化  $\beta$ -氯乙烯肼之含量。圖中之 U 形管, 亦貯 15% 之氫氧化鈉液, 務使其試樣完全分解。

**氯乙炔砷類之測定** 若在一試樣中，欲個別測定所含之三種氯乙炔砷，則須採用 Brinton [美國化學戰務報告，見 J. Ind. Eng. Ch., 15, 290 (1923)] 制定之方法。此法即以下述諸反應為根據：

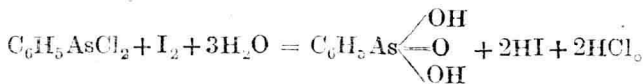
冷水與三氯化砷	分解成三原子之氯
冷水與二氯化β-氯乙炔砷	分解成二原子之氯
冷水與氯化β,β'-式「氯乙炔」砷	分解成一原子之氯
冷水與β,β',β''-叁「氯乙炔砷」	無分解作用。

若與鹼溶液同煮甚久，則該四種化合物全部分解，而各成三分子之氯化鈉。

在稀鹽酸溶液中，溴化鈉可使三氯化砷及二氯化β-氯乙炔砷分子中之三價砷原子，氧化成五價砷。

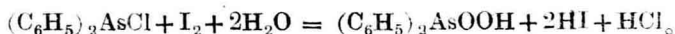
與 15% 之氫氧化鈉液，同置略熱，則二氯化β-氯乙炔砷及氯化β,β'-式「氯乙炔」砷，均起作用而生成亞砷酸鈉。使呈酸性後，可用溴化鈉滴定之。至β,β',β''-叁「氯乙炔」砷，則並無是項反應。

**二氯化苯砷之測定** 是項測定可用 Fleury [Bull. Soc. Chim., 4, S. 27, 490 u. 699 (1920)] 之方法。即將試樣以水使之水解，用碘溶液滴定其生成之氧化物。其反應式為



測定時 將準確秤定之試樣，以水及乙醇處理後，用  $\frac{1}{10}$  N 碘溶液滴定至略呈微黃色（無須加入碳酸氫鈉）。由所用碘溶液之 cem 數，以 0.01115 乘之，即得試樣中所含二氯化苯砷之 g 數。

**氯化二苯胂之測定** 常用者亦即 Fleury 之方法，其原理與上述同。惟滴定時須用苯或三氯甲烷之溶液（鹼性之水溶液不能適用），且須有碳酸氫鈉之存在，藉使反應加速而與生成之二苯次胂酸相作用。其反應式為



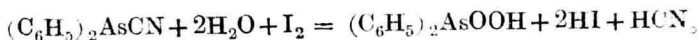
測定時，將準確秤定之試樣（0.2—0.4 g）溶於 10—15 cc 三氯甲烷或苯中。加碳酸氫鈉之飽和溶液約 20 cc，徐徐滴入  $\frac{1}{10}$  N 碘溶液，隨時用力搖盪。若溶液中顯現紫色，即知已到達滴定之終點。由所用碘溶液之 cc 數，以 0.0132 乘之，即得試樣中所含氯化二苯胂之 g 數。

於空氣中檢定氯化二苯胂之存在，須用下述 Sieverts [Z. angew. Ch. 35, 17 (1922)] 之方法。

將空氣試樣取入容積為 10—15 升之玻璃瓶中，以苯洗淨所含之氯化二苯胂，重復三次，每次用苯約 30 cc。乃將該苯溶液置水浴上蒸發至 10—20 cc，依上述以  $\frac{1}{1000}$  N 碘溶液滴定之。

由所用碘溶液之 cc 數，以 0.132 乘之，即得該氣體試樣中所含氯化二苯胂之 mg 數。

**空氣中氰化二苯胂之測定法** 氰化二苯胂之測定，亦可依氯化二苯胂之方法 (Sieverts)，以碘溶液滴定之。



依上法亦將空氣試樣取入玻璃瓶中，惟用乙醇洗淨所含之氰化二苯胂，因在苯溶液中不能與碘溶液相作用。由是所得之乙醇溶液，以等體積之水稀釋之，並加苯約 5 cc，使遮蓋其液面。在是項水醇溶

液中，碘即可與氯化二苯胂起定量之反應，如有過量之碘，則存留於苯層中。

所用  $\frac{1}{1000}$  N 碘溶液之 ccm 數，以 0.127 乘之，即得氣體試樣中所含氯化二苯胂之 mg 數。是項分析，須作一空白試驗，則結果更為可靠。

**二氯化苯胂中所含三氯化砷之測定法** 欲於二氯化苯胂試樣中，測定所含三氯化砷之數量，可用下述 Fleury 之方法：

將一定量之試樣（滴定時約須  $\frac{1}{10}$  N 碘溶液 30 ccm）溶於 15-20 ccm 95% 之乙醇中，初不加碳酸氫鈉，而直接以碘溶液滴定之。然後加入過量之碳酸氫鈉液，是時若須繼續使碘溶液，即示有三氯化砷之存在。由續用碘溶液之 ccm 數，即可核算二氯化苯胂試樣中三氯化砷之含量。

依 Delepine [Rapport all' Insp. d. Etudes et Exper. chim. 26, 10 (1918)] 稱述，此法亦可用以測定脂肪族胂類中所含之三氯化砷。



# 附 表

表 一 氣體計算表 T. p. M.

分子 量	1 mg/Liter T. p. M.	1 T. p. M. mg/Liter	分子 量	1 mg/Liter T. p. M.	1 T. p. M. mg/Liter	分子 量	1 mg/Liter T. p. M.	1 T. p. M. mg/Liter
1	24 450	0,000 040 9	51	479	0,002 086	101	242.1	0,004 13
2	12 230	0,000 081 8	52	470	0,002 127	102	239.7	0,004 17
3	8 150	0,000 122 7	53	461	0,002 168	103	237.4	0,004 21
4	6 113	0,000 163 6	54	453	0,002 209	104	235.1	0,004 25
5	4 890	0,000 204 5	55	445	0,002 250	105	232.9	0,004 29
6	4 075	0,000 245 4	56	437	0,002 290	106	230.7	0,004 34
7	3 493	0,000 286 3	57	429	0,002 331	107	228.5	0,004 38
8	3 056	0,000 327	58	422	0,002 372	108	226.4	0,004 42
9	2 717	0,000 368	59	414	0,002 413	109	224.3	0,004 46
10	2 445	0,000 409	60	408	0,002 554	110	222.3	0,004 50
11	2 223	0,000 450	61	401	0,002 495	111	220.3	0,004 54
12	2 038	0,000 491	62	394	0,002 54	112	218.3	0,004 58
13	1 881	0,000 532	63	388	0,002 58	113	216.4	0,004 62
14	1 746	0,000 573	64	382	0,002 62	114	214.5	0,004 66
15	1 630	0,000 614	65	376	0,002 66	115	212.6	0,004 70
16	1 528	0,000 654	66	370	0,002 70	116	210.8	0,004 74
17	1 433	0,000 695	67	365	0,002 74	117	209.0	0,004 78
18	1 358	0,000 736	68	360	0,002 78	118	207.2	0,004 83
19	1 287	0,000 777	69	354	0,002 82	119	205.5	0,004 87
20	1 223	0,000 818	70	349	0,002 86	120	203.8	0,004 91
21	1 164	0,000 859	71	344	0,002 90	121	202.1	0,004 95
22	1 111	0,000 900	72	340	0,002 94	122	200.4	0,004 99
23	1 063	0,000 941	73	335	0,002 99	123	198.8	0,005 03
24	1 019	0,000 982	74	330	0,003 03	124	197.2	0,005 07
25	978	0,001 022	75	326	0,003 07	125	195.6	0,005 11
26	940	0,001 063	76	322	0,003 11	126	194.0	0,005 15
27	906	0,001 104	77	318	0,003 15	127	192.5	0,005 19
28	873	0,001 145	78	313	0,003 19	128	191.1	0,005 24
29	843	0,001 186	79	309	0,003 23	129	189.5	0,005 28
30	815	0,001 227	80	306	0,003 27	130	188.1	0,005 32
31	789	0,001 268	81	302	0,003 31	131	186.6	0,005 36
32	764	0,001 309	82	298	0,003 35	132	185.2	0,005 40
33	741	0,001 350	83	295	0,003 39	133	183.8	0,005 44
34	719	0,001 391	84	291	0,003 44	134	182.5	0,005 48
35	699	0,001 432	85	288	0,003 48	135	181.1	0,005 52
36	679	0,001 472	86	284	0,003 52	136	179.8	0,005 56
37	661	0,001 513	87	281	0,003 56	137	178.5	0,005 60
38	643	0,001 554	88	278	0,003 60	138	177.2	0,005 64
39	627	0,001 595	89	275	0,003 64	139	175.9	0,005 69
40	611	0,001 636	90	272	0,003 68	140	174.6	0,005 73
41	596	0,001 677	91	269	0,003 72	141	173.4	0,005 77
42	582	0,001 718	92	266	0,003 76	142	172.2	0,005 81
43	569	0,001 759	93	263	0,003 80	143	171.0	0,005 85
44	556	0,001 800	94	260	0,003 84	144	169.8	0,005 89
45	543	0,001 840	95	257	0,003 89	145	168.6	0,005 93
46	532	0,001 881	96	255	0,003 93	146	167.5	0,005 97
47	520	0,001 922	97	252	0,003 97	147	166.3	0,006 01
48	509	0,001 963	98	249.5	0,004 01	148	165.2	0,006 05
49	499	0,002 004	99	247.0	0,004 05	149	164.1	0,006 09
50	489	0,002 045	100	244.5	0,004 09	150	163.0	0,006 13

【註】T. p. M. 乃 Teile pro

化至 mg/Liter, mg/Liter 化至 T. p. M. (25° C, 760 mm.)

分子 量	1 mg/Liter T. p. M.	1 T. p. M. mg/Liter	分子 量	1 mg/Liter T. p. M.	1 T. p. M. mg/Liter	分子 量	1 mg/Liter T. p. M.	1 T. p. M. mg/Liter
151	161.9	0,006 18	201	121.6	0,008 22	251	97.4	0,010 27
152	160.9	0,006 22	202	121.0	0,008 26	252	97.0	0,010 31
153	159.8	0,006 26	203	120.4	0,008 30	253	96.6	0,010 35
154	158.8	0,006 30	204	119.9	0,008 34	254	96.3	0,010 39
155	157.7	0,006 34	205	119.3	0,008 38	255	95.9	0,010 43
156	156.7	0,006 38	206	118.7	0,008 43	256	95.5	0,010 47
157	155.7	0,006 42	207	118.1	0,008 47	257	95.1	0,010 51
158	154.7	0,006 46	208	117.5	0,008 51	258	94.8	0,010 55
159	153.7	0,006 50	209	117.0	0,008 55	259	94.4	0,010 59
160	152.8	0,006 54	210	116.4	0,008 59	260	94.0	0,010 63
161	151.9	0,006 58	211	115.9	0,008 63	261	93.7	0,010 67
162	150.9	0,006 63	212	115.3	0,008 67	262	93.3	0,010 72
163	150.0	0,006 67	213	114.8	0,008 71	263	93.0	0,010 76
164	149.1	0,006 71	214	114.3	0,008 75	264	92.6	0,010 80
165	148.2	0,006 75	215	113.7	0,008 79	265	92.3	0,010 84
166	147.3	0,006 79	216	113.2	0,008 83	266	91.9	0,010 88
167	146.4	0,006 83	217	112.7	0,008 88	267	91.6	0,010 92
168	145.5	0,006 87	218	112.2	0,008 92	268	91.2	0,010 96
169	144.7	0,006 91	219	111.6	0,008 96	269	90.9	0,011 00
170	143.8	0,006 95	220	111.1	0,009 00	270	90.6	0,011 04
171	143.0	0,006 99	221	110.6	0,009 04	271	90.2	0,011 08
172	142.2	0,007 03	222	110.1	0,009 08	272	89.9	0,011 12
173	141.3	0,007 08	223	109.6	0,009 12	273	89.6	0,011 17
174	140.5	0,007 12	224	109.2	0,009 16	274	89.2	0,011 21
175	139.7	0,007 16	225	108.7	0,009 20	275	88.9	0,011 25
176	138.9	0,007 20	226	108.2	0,009 24	276	88.6	0,011 29
177	138.1	0,007 24	227	107.7	0,009 28	277	88.3	0,011 33
178	137.4	0,007 28	228	107.2	0,009 33	278	87.9	0,011 37
179	136.6	0,007 32	229	106.8	0,009 37	279	87.6	0,011 41
180	135.8	0,007 36	230	106.3	0,009 41	280	87.3	0,011 45
181	135.1	0,007 40	231	105.8	0,009 46	281	87.0	0,011 49
182	134.3	0,007 44	232	105.4	0,009 49	282	86.7	0,011 53
183	133.6	0,007 48	233	104.9	0,009 53	283	86.4	0,011 57
184	132.9	0,007 53	234	104.5	0,009 57	284	86.1	0,011 62
185	132.2	0,007 57	235	104.0	0,009 61	285	85.8	0,011 66
186	131.5	0,007 61	236	103.6	0,009 65	286	85.5	0,011 70
187	130.7	0,007 65	237	103.2	0,009 69	287	85.2	0,011 74
188	130.1	0,007 69	238	102.7	0,009 73	288	84.9	0,011 78
189	129.4	0,007 73	239	102.3	0,009 78	289	84.6	0,011 82
190	128.7	0,007 77	240	101.9	0,009 82	290	84.3	0,011 86
191	128.0	0,007 81	241	101.5	0,009 86	291	84.0	0,011 90
192	127.3	0,007 85	242	101.0	0,009 90	292	83.7	0,011 94
193	126.7	0,007 89	243	100.6	0,009 94	293	83.4	0,011 98
194	126.0	0,007 93	244	100.2	0,009 98	294	83.2	0,012 02
195	125.4	0,007 98	245	99.8	0,010 02	295	82.9	0,012 07
196	124.7	0,008 02	246	99.4	0,010 06	296	82.6	0,012 11
197	124.1	0,008 06	247	99.4	0,010 10	297	82.3	0,012 15
198	123.5	0,008 10	248	98.6	0,010 14	298	82.0	0,012 19
199	122.9	0,008 14	249	98.2	0,010 18	299	81.8	0,012 23
200	122.3	0,008 18	250	97.8	0,010 22	300	81.5	0,012 27

Million 之縮寫

表二 1914—1918年大戰期內

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
次施用年月	名 稱	分 子 式	軍 用 別 名	分 子 量	熔 點 °C.	沸 點 °C.
1914	溴乙酸乙酯	$\text{CH}_2\text{Br}-\text{COOC}_2\text{H}_5$	—	167	—	168
915, 3月	氯丙酮	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl}$	Tenite(法)	92.5	—	119
” ”	溴甲基·苯	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{Br}$	Cyclite(法)	171	-4	199
” ”	碘甲基·苯	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{I}$	Fraisinite(法)	218	24	226
” 4月	氯	$\text{Cl}_2$	Berthollite(法)	71	-102	-33.5
” ”	溴	$\text{Br}_2$	—	159.8	-7	59
” ”	氯磺酸乙酯	$\text{Cl}-\text{SO}_2-\text{OC}_2\text{H}_5$	Sulvinite(法)	144.5	—	152
” 6月	氯磺酸甲酯	$\text{Cl}-\text{SO}_2-\text{OCH}_3$	Villanfite(法)	130.5	-60	133
” ”	氯甲酸-氯甲酯	$\text{Cl}-\text{COOCH}_2\text{Cl}$	C-Stoff(德)	129	—	106.5
” 7月	溴丙酮	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Br}$	Blotite(法)	136.5	-54	136
” ”	1-溴丁酮(2)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}_2\text{Br}$	Bn-Stoff(德)	151	—	145
” 8月	硫酸二甲酯	$\text{SO}_2(\text{OCH}_3)_2$	D-Stoff(德)	126	-27	188
” 9月	氯化三氯甲硫	$\text{CCl}_3-\text{SCl}$	Clairsite(法)	186	—	148
” 12月	光氣	$\text{COCl}_2$	Collongite(法)	99	-118	8.2
1915	碘乙酸乙酯	$\text{CH}_2\text{I}-\text{COOC}_2\text{H}_5$	—	214	—	179
916, 1月	丙烯醛	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$	Papite(法)	56	-88	52
” 5月	氯甲酸三氯甲酯	$\text{Cl}-\text{COOCCl}_3$	Superpalite(法)	198	-57	127
” 7月	氫氰酸	$\text{HCN}$	Perstoff(德)	27	-15	26.5
1916	氯化砒	$\text{CCl}_3-\text{NO}_2$	Aquinite(法)	164.5	-69	112
”	氯化氮	$\text{Cl}-\text{CN}$	Klop(德)	61.4	-6	12.5
1917	溴化氮	$\text{Br}-\text{CN}$	—	106	52	61
917, 5月	二氯化異氯苯	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{CCl}_2$	K-Stoff(德)	175	19.5	208
” 7月	芥氣	$\text{S}(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl})_2$	Yperite(法)	159	14.4	217.5
” ”	氯化二苯胂	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCl}$	Lost(德)	264.5	38.9	333
” 9月	二氯化苯胂	$\text{C}_6\text{H}_5\text{AsCl}_2$	Clark I(德)	223	—	257
1918	二氯二甲醚	$\text{O}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$	Cici(法)	114.7	—	105
1918	二溴二甲醚	$\text{O}(\text{CH}_2\text{Br})_2$	Bibi(法)	204	-34	154
918, 3月	二氯化Z胂	$\text{C}_2\text{H}_5\text{AsCl}_2$	Dick(德)	175	—	156
” ”	硫光氣	$\text{CSCl}_2$	Lacrimite(法)	115	—	73.5
” 5月	氯化二苯胂	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCN}$	Clark II(德)	255	31	377
1918	二氯化甲胂	$\text{CH}_3\text{AsCl}_2$	—	161	—	132

【註】第4列 初次施用年月係根據 Hansian 之記載(見 Der chemische Krieg, Berlin, 1927)。

第14列 最低之刺激濃度, 即使人感受刺激之最低濃度, 以  $\text{mg}/\text{M}^3$  為單位 (Fries, Vedder,

第15列 不可耐界, 即尋常健康之人, 最多能忍受一分鐘呼吸之最低毒氣濃度, 以  $\text{mg}/\text{M}^3$

第16列 致死積, 即最低之濃度 ( $\text{mg}/\text{M}^3$ ) 與最短之停留時間 (分鐘) 之相乘積, 而發生致死毒

第17列 危險值 (Gefährlichkeitszahl), 為致死積與不可耐界之商數 (Müller)。

用之重要毒劑表(以施用先後爲序)

8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.
重	氣體及蒸 汽之比重	汽 壓 (20°C.) mm. Hg.	揮 發 度 (20°C.) mg./M <sup>3</sup>	膨脹係數 (20°C.)	最重要之 生理作用	最低之刺 激濃度 mg./M <sup>3</sup>	不可耐界 mg./M <sup>3</sup>	致 死 積	危 險
.53	(空氣=1) 5.8	—	—	—	催淚	10	40	3000	7
1.16	3.2	—	61,000	—	催淚	18	100	3000	3
1.43	5.8	—	2,440	—	催淚	4	60	6000	10
1.77	7.5	—	1,200	—	催淚	2	30	3000	10
1.4	2.5	—	—	0.0021	窒息	10	100	7500	7
3.1	5.5	172	—	—	毒害	—	—	—	—
1.4	5	—	18,000	—	毒害, 催淚	2	50	3000	60
1.49	4.5	—	60,000	—	毒害, 催淚	2	40	2000	50
1.46	4.5	5.6	—	—	窒息, 催淚	2	50	—	—
1.63	4.7	—	75,000	—	毒害, 催淚	1	10	4000	4
1.43	5.2	—	—	—	催淚	1.6	11	6000	—
1.33	4.3	—	3,300	—	毒害, 糜爛	—	50	1500	—
1.7	6.4	—	18,000	—	毒害, 催淚	10	70	3000	4
1.4	3.5	1173	—	0.00122	窒息	5	20	450	2
1.8	7.4	0.54	3,100	—	窒息	1.4	15	1500	10
0.8	1.9	—	407,000	—	毒害	7	50	2000	4
1.7	6.9	10.3	53,200	0.00093	毒害	5	40	500	—
0.7	0.9	693	—	0.0018	毒害	1.1	—	1000-4000	—
1.6	5.7	16.9	184,000	0.0011	毒害, 催淚	2	50	2000	4
1.2	2.1	1001	2,600,000	0.0015	毒害, 催淚	—	50	—	—
1.9	3.7	89	200,000	—	毒害, 催淚	5	85	2000	—
1.3	6.0	—	2,100	0.00089	刺激	3	25	3000	12
1.3	5.4	0.115	625	0.00058	毒害, 糜爛	—	—	1500	—
1.3	—	0.0005	0.35	0.0007	毒害, 刺激	0.1	1	4000	400
1.6	7.7	—	401	—	毒害, 刺激	—	16	—	—
1.3	4	—	180,000	—	催淚	14	40	500	1
2.2	7	—	21,100	0.0009	催淚	20	50	400	—
1.7	6	—	22,600	0.0011	毒害, 糜爛	1	10	3000	30
1.5	4	—	—	—	毒害	—	—	—	—
.4	—	0.0002	0.16	—	毒害, 刺激	0.1	0.25	4000	1600
.8	5.5	—	74.440	0.00102	毒害, 糜爛	2	25	2000	12

ller).

單位(Flury, Vedder, Mayer, Lustig, Lindemann, A'ksenow).

註(Flury, Vedder, Mayer).

