

大學用書

毒氣化學

劉泰序譯

6113

正中書局印行

德文原譯序言

德國文獻上關於化學戰爭之書籍，堪稱富裕。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，乃使吾人察覺此中尙蘊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 博士爲余校閱，又在譯本中加以應有之更動與改善，尤所欽感。

1935

Hans Klumb

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，俱得明白曉瞭。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

張 序

嘗覽毒氣化學之文獻，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 Deutrebande，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。

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！惟譯者識陋無文，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

劉泰序

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，如蟷鹼類及醫藥上應用之砷化合物等，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）開一新支系，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，以化學為主旨，論述堪資應用之各項單劑，而成此書。

書成付梓 余謹感謝 N. Parravano 與 G. Bargollini 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

各 論

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

	目	次	3
	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	芳香酯	85	
	1. 氯甲基苯	86	
	2. 溴甲基苯	89	
	3. 碘甲基苯	90	
	4. 降硝基氯甲基苯	91	
第六章	丙烯醛	95	
第七章	含卤酮	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	含卤硝基化合物	114	
	1. 氯化苦	114	
	2. 溴化苦	122	
第九章	氰基化合物	129	
	1. 氢氰酸	129	

2. 氰之鹵化物	133
a. 氯化氰	134
b. 溴化氰	137
c. 碘化氰	140
3. 氰溴甲基苯	141
4. 二氯化異氰苯	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. 脂肪族砷類	199

目	次	5
1. 二氯化甲肿	...	200
2. 二氯化乙肿	...	206
3. 氯乙烯肿	...	210
B. 芳香族肿類	...	224
1. 二氯化苯肿	...	225
2. 氯化二苯肿	...	227
3. 溴化二苯肿	...	237
4. 氰化二苯肿	...	237
C. 雜環族肿類	...	241
1. 氯化二苯胺肿圖	...	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爲大之比重。

事實上,毒劑之比重較空氣爲大者,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,比重較空氣爲小,則有上升之趨勢,化爲雲煙,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,視爲理想氣體(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,即得該毒劑在氣體之比重。

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

D = 氣體或蒸汽在 0°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°C . 及 760 mm. 時之重量。

下表所示,爲以空氣爲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,均較空氣爲重。故於應用氫氰

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 Rég-nault [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 Tecnologija Otravljajustsikh Vesstcestv, 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°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
溴化氰	10.3282	2457.5
芥氣	8.0425	2612.8
二氯化甲磷	8.6944	2281.7
氯化二苯肼	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°C . 時, 各種重要軍用毒劑之汽壓(mm 水銀柱), 如下表:

表三 20°C . 時之汽壓

鉅溴甲基苯	0.012 mm. Hg.
芥氣	0.115