

## 化學第九冊目錄

第十七講

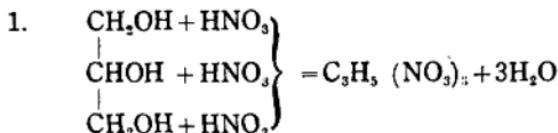
第十六講習題解答.....	1—2
第十六講試題解答.....	2—4
<b>第一〇七章 二元酸與多元酸</b>	
(附教材問答、習題及複習題).....	5—10
<b>第一〇八章 氧及氧化物 (附教材問答、習題及複習題).....</b>	11—15
<b>第一〇九章 碳酸之衍生物(附教材問答、習題及複習題).....</b>	16—20
<b>第一一〇章 碳水化合物 (附教材問答、習題及複習題).....</b>	21—29
<b>第一一一一章 糖之製造 (附教材問答、習題及複習題).....</b>	30—35
<b>第一一二章 多醣 (附教材問答、習題及複習題).....</b>	36—44
<b>第十七講內容提要.....</b>	44—46
<b>試題.....</b>	46—47

第十八講

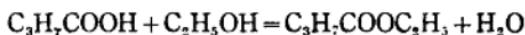
第十八講內容一覽.....	91— 94
試題.....	94— 95
附錄.....	96—100

## 第十六講習題解答

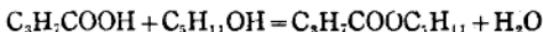
### 第一〇三章



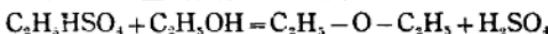
2. a) 凤梨精為丁酸乙酯：



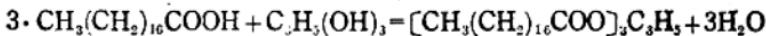
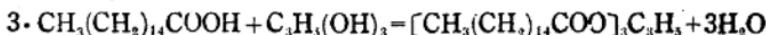
b) 杏仁精為丁酸丙酯：



3. 可產生一種中間產物，即硫酸氫乙酯  $\text{C}_2\text{H}_5\text{HSO}_4$ 。因與不斷流入之乙醇再作用，而生成硫酸，並構成醚。

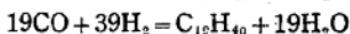


4. 軟脂酸  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ ；硬脂酸  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ ；甘油  $\text{C}_3\text{H}_8(\text{OH})_3$ 。

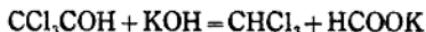
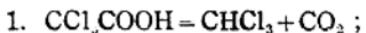


### 第一〇四章

1. 丙烷： $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ 。經氯化與皂化而得甘油

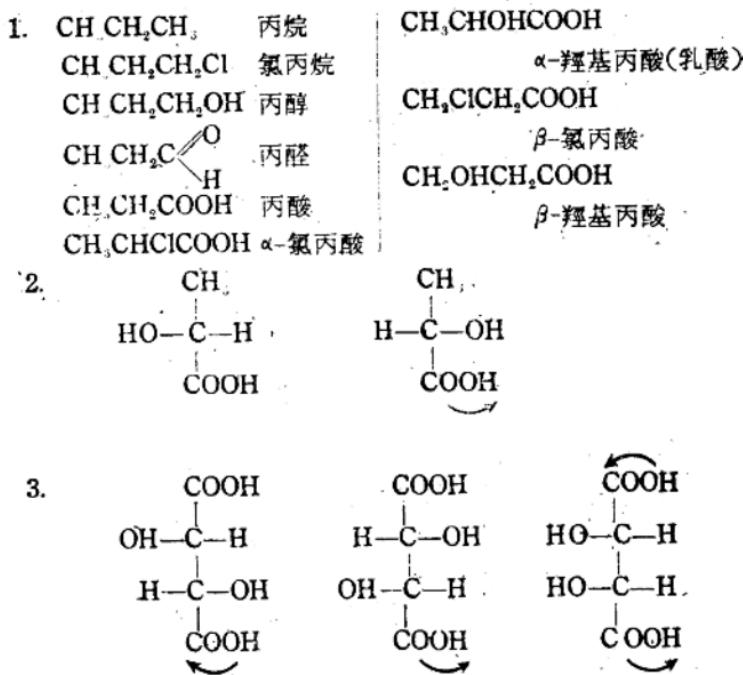


### 第一〇五章





## 第一〇六章



## 第十六講試題解答

- 酯在香精與香料工業上用途甚廣。並可用作油漆之溶劑。
- 有機酸大多數為弱酸。在進行酯化反應時，必須加入濃硫酸以作脫水劑。
- 油脂乃軟脂酸、硬脂酸及油酸之甘油酯混合物。
- 醣可視作醇之酐。
- 其中間產物為硫酸氫乙酯。

6. 硫醇乃硫化之醇。即羟基中之氧已为硫所取代。
7. 可得第一、第二及第三胺。可由氨衍生，即以一、二或三個烷基取代其一、二或三個氫原子。
8. 醇可由 1. 酸化物之皂化及 2. 以亞硝酸處理胺而得。
9. 甘油為三元醇。
10. 硝化甘油之分子式為  $C_3H_5(NO_2)_3$ 。
11. 油脂之分解與糖之醣酵，皆可製得甘油。
12. 於有催化劑存在時，油脂可與氫加合而硬化。
13. 油脂以氫氧化鈉或氫氧化鉀液處理時，即得肥皂。
14. 硬水中溶有  $Ca(HCO_3)_2$ 。
15. 洗濯粉可使硬水軟化，並有消毒漂白之作用。
16. 先將水煤氣變成石蠟族烴，然後吸氧而得高級脂肪酸，再以純鹼處理之。
17. 計有一氯、二氯及三氯乙酸三種。
18. 氯醛即三氯乙醛： $CCl_3C\begin{cases} O \\ | \\ H \end{cases}$ ；水合氯醛： $CCl_3C\begin{cases} OH \\ | \\ OH \\ | \\ H \end{cases}$ 。
19. 肽基酸中含有肽基 ( $NH_2$ )。
20.  $CH_3CHNH_2COOH$ 。
21. 每一種醇酸，除羧基外，均含有一個羥基。
22. 其位置係以希臘字母標示，從羧基開始數起。
23. 共有兩種： $\alpha$ -羥基丙酸  $CH_3CHOHCOOH$ ；  
 $\beta$ -羥基丙酸  $CH_2OHCH_2COOH$ 。
24. 組成相同，化學性質相同，而物理性質不同之化合物，稱為立體同質異性物。
25. 此一現象，乃由一不對稱碳原子之存在所致。
26. 乳酸共有三種：1. 酢酵乳酸  
 2. 右旋乳酸  
 3. 左旋乳酸

27. 蘋果酸之分子式爲  $\text{COOHCH}_2\text{CHOHCOOH}$ 。
28. 衍生酒石酸可由丁烷開始，先生成琥珀酸，然後將其兩個亞甲基皂化，即得  $\text{COOHCHOHCHOHCOOH}$ 。
29. 酒石酸有四種，其名稱爲：左旋酒石酸、右旋酒石酸、不旋酒石酸及葡萄酸。
30. 此四種酸顯示不同之光學性質。
31. 斐林試液 I 含硫酸銅，斐林試液 II 含氫氧化鈉及森葉氏鹽。

# 第一〇七章

## 二元酸與多元酸

### A. 課 程

(466) 草酸（乙二酸）在羥基乙酸  $\text{CH}_2\text{OHCOOH}$  中，含有一個第一醇原子團  $\text{CH}_2\text{OH}$  及一個羧基  $\text{COOH}$ 。任何一個第一醇原子團，均可經由兩度氧化，先變為醛而後變為酸（第 434 節）。



羥基乙酸 + 氧 = 草酸 + 水

由此獲得一種含有兩個羧基之化合物。名曰乙二酸，俗稱草酸（Oxalsäure），是一個二元酸。草酸與二價之無機酸一樣，可與一價之金屬，生成酸式鹽及正鹽。

自然界中草酸之存在量極為豐富，尤以酢漿草（Sauerklee，拉丁文 Oxalis）及酸模（Sauerampfer，拉丁文 Rumex）中為最多，故德文中亦名 Kleesäure，意即“草酸”。

草酸之製法如下：將鋸屑與氫氧化鉀溶液同煮至  $200^\circ\text{C}$  左右，所得之草酸鉀與石灰乳共煮後，即成草酸鈣，再以硫酸處理而將草酸之溶液分出。草酸之結晶為單斜晶體，易溶於水，加熱則分解為二氧化碳、一氧化碳、水及甲酸。與濃硫酸作用，分解為一氧化碳、二氧化碳及水。其鹽稱為乙二酸鹽（Oxalate），俗稱草酸鹽。

草酸有毒性，其鹽亦然。最著名者，為乙二酸鉀（ $\text{COOH-COOK}$ ），可用以除去墨水斑及銹斑，因其構成一種可溶性之草酸鐵鉀，故可洗去。

在許多植物中，均含有草酸鈣 ( $\text{COO}_2\text{Ca}$ )。以其在水及乙酸中不能溶解，故可用以驗知鈣，也可用以驗知草酸之存在。

草酸亞鐵鉀 ( $\text{COO}_2\text{FeK}_2$ ) 為一種強烈之還原劑，在照相術上用作草酸鹽顯影劑。

(467) **丙二酸** 丙二酸 (Malonsäure) 可由  $\beta$ -羟基丙酸衍生。後者氧化即成丙二酸：



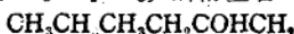
該酸不甚安定。其酯則甚為重要，用以製造著名之安眠藥 Veronal。

(468) **琥珀酸** (丁二酸) 琥珀酸 (Bernsteinsäure) 可認為由丁烷 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) 衍生之二元酸，以其兩個甲基經過氯化、皂化及氧化而後成： $\text{COOHCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 。亦為糖酵解為醇時經常有的副產物。琥珀 (Bernstein) 中亦含此酸，故可由蒸餾而獲得。蘋果酸還原時，亦可得琥珀酸：



琥珀酸之結晶為單斜柱晶體。其鹽稱為琥珀酸鹽 (Succinate)，拉丁文為 Succinum，意即琥珀)。

(469) **檸檬酸** ( $\beta$ -羥基丙三酸-[1,2,3]) 檸檬酸 (Zitronensäure) 是一個三元酸，其分子中尚含一個第三醇原子團。可視為由己烷 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) 所衍生者。其法先製成一第三醇：



然後氯化，皂化及氧化其三個甲基，即得：



檸檬酸存在於檸檬、橙及越橘之汁中，並與蘋果酸一同存在於薑母及醋栗中。檸檬酸可從未熟之檸檬汁中獲得，先以白堊中和其汁，所得之檸檬酸鈣，再以硫酸處理而得石膏及檸檬酸溶液；分出後用再結晶方法即得純淨之檸檬酸。其大型結晶，極易溶於水，可用以製造檸檬水等飲料。其鹽稱為檸檬酸鹽 (Zitrat)。

## 摘要

**草酸** ( $\text{COOHCOOH}$ ) 可視為羥基乙酸之氧化產物。草酸為二元酸，其鹽稱為草酸鹽。在自然界中，酢漿草及酸模多含之。酸與鹽均有毒性。其酸式草酸鉀可用以洗除鐵锈。草酸亞鐵鉀則為一強烈之還原

劑，照相術中用作顯影劑。草酸鈣在許多植物中都有存在。

丙二酸 ( $\text{COOHCH}_2\text{COOH}$ ) 可由  $\beta$ -羥基丙酸衍生，用以製造安眠藥 Veronal。

琥珀酸 ( $\text{COOHCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ) 亦為二元酸，可由丁烷衍生。糖酸酵為醇時，亦有少量生成；由琥珀蒸餾則可獲得大量。其鹽稱為琥珀酸鹽。

檸檬酸 ( $\text{CH}_3\text{COHCH}_2\text{COOHCOHCOOH}$ )，係由己烷衍生，亦可用作製糖之原料。檸檬酸在檸檬、橙、柑橘及醋栗之汁中均有存在。其鹽稱為檸檬酸鹽。

以上所述一元羥基酸與二元酸之衍生方法見下表：

乙 烷	$\text{CH}_3\text{CH}_3$
氯乙烷	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$
乙 醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
乙 脫	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{H}$
乙 酸	$\text{CH}_3\text{COOH}$
氯乙酸	$\text{CH}_3\text{CICCOOH}$
羥基乙酸	$\text{CH}_3\text{OHCOOH}$
乙醛酸(Glykolsurealdehyde) <sup>(註)</sup>	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{HCOOH}$
草 酸	$\text{COOHCOOH}$
丙 烷	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$
氯丙烷	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$
丙 醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
丙 脫	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{H}$
丙 酸	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$
$\alpha$ -氯丙酸	$\text{CH}_3\text{CHClCOOH}$
$\alpha$ -羥基丙酸	$\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$ (乳酸)

註：七課程尚未曾提及之化合物，讀者甚易忽略，故特列示。一個第一醇原子圖氧化後無成為醇。

$\beta$ -氯丙酸	$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{COOH}$
$\beta$ -羟基丙酸	$\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{COOH}$
$\beta$ -羟基丙酸之醛(註)	$\text{C} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{O} \text{CH}_2\text{COOH}$
丙二酸	$\text{COOHCH}_2\text{COOH}$
丁 烷	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
氯丁烷	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$
丁 醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
丁 醛	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{O}$
丁 酸	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
$\gamma$ -氯丁酸	$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
$\gamma$ -羟基丁酸	$\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
$\gamma$ -羟基丁酸之醛(註)	$\text{C} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{O} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
琥珀酸	$\text{COOHCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
羟基琥珀酸	$\text{COOHCH}_2\text{CHOHCOOH}$ (蘋果酸)
二羟基琥珀酸	$\text{COOHCHOHCHOHCOOH}$ (酒石酸)

## B. 教材問答

師：何謂二元酸與多元酸？

生：二元酸與多元酸常含有兩個或多個羧基 (COOH)。

師：二元酸之鹽有幾種？

生：二元酸能與一價金屬生成酸式鹽及正鹽。

師：最簡單之二元酸其名稱為何？

生：最簡單之二元酸為乙二酸，俗稱草酸。

師：其鹽之名稱為何？

生：其鹽稱為草酸鹽。

註：同前註

師：試列舉最重要之草酸鹽！

生：最重要之草酸鹽為酸式草酸鉀，草酸鈣及草酸亞鐵鉀。

師：酸式草酸鉀有何用途？

生：可用以除去墨水污跡及銹斑。

師：草酸亞鐵鉀有何能力？

生：有還原性，故可作照相術中之顯影劑。

師：草酸鈣在自然界中有何重要性？

生：草酸鈣能結成細針形晶體，可保護植物免為動物所吞噬。

師：草酸因濃硫酸之作用分解為何種成分？

生：草酸分解為一氧化碳、二氧化碳及水。一氧化碳燃燒時呈微弱之光焰。

師：草酸受熱時，如何分解？

生：草酸受熱時，二個分子一同分解為一氧化碳、二氧化碳、甲酸及水，其反應式為： $2\text{COOHCOOH} = \text{CO} + 2\text{CO}_2 + \text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O}$

師：丙二酸係由何物衍生？

生：丙二酸可由 $\beta$ -羥基丙酸( $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{COOH}$ )衍生，即將其第一醇原子團氧化而成羧基。

師：由何種石蠟族烴，可衍生琥珀酸？

生：倘使丁烷之兩個甲基氯化、皂化及氧化，則得兩個羥基而為琥珀酸  $\text{COOHCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 。

師：在何種過程中，常可獲得少量琥珀酸？

生：琥珀酸為糖釀酵為醇時之副產物。

師：琥珀酸之鹽稱為何？

生：琥珀酸之鹽稱為琥珀酸鹽。

師：檸檬酸為幾元酸？

生：檸檬酸為三元酸。

師：可由何化合物衍生？

生：可由己烷  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  出發，先製成第三醇。然後氯化、皂化及氧化其三個甲基而得



師：檸檬酸在自然界中何處存在？

生：檸檬、橙、柑橘、以及未成熟之草莓、醋栗等果汁中均有存在。

### C. 習題

1. 試由丁烷衍生各位所知之化合物！
2. 試由己烷製成檸檬酸！

### D. 習題

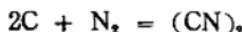
1. 草酸為幾元酸？[466]
2. 草酸能生成幾種鹽？[466]
3. 其鹽之名稱為何？[466]
4. 酸式草酸鉀有何用途？[466]
5. 何謂草酸鹽顯影劑？[466]
6. 如何驗知草酸之存在？[466]
7. 草酸因加濃硫酸而分解，其情形如何？[466]
8. 丙二酸之分子式為何？[467]
9. 如何衍生琥珀酸？[468]
10. 從蘋果酸如何製取琥珀酸？[468]
11. 琥珀酸之鹽，名稱為何？[468]
12. 檸檬酸存在於那些水果中？[469]
13. 如何製取檸檬酸？[469]
14. 其鹽之名稱如何？[469]

# 第一〇八章

## 氯及氯化物

### A. 課 程

(407) 氯基及氯 在鼓風爐及煤氣廠之曲頸瓶中，由於高溫度之作用，一個碳原子可與一個氮原子，自行結合成一個原子團：CN。因氮為三價而碳有四價，故碳原子尚有一價未能飽和：N≡C-。此一價之基，稱為氯基 (Cyan)，其符號為CN(德文中亦用 Cy)。氯基不能以游離狀態單獨存在，而須成為複合之分子 C<sub>2</sub>N<sub>2</sub> 或 N≡C-C≡N。在高溫時可由其成分元素直接合成：

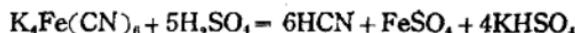


碳 + 氮 = 氯

亦稱為氯 (Dicyan)。

Cyan 一詞，乃導源於希臘文 kyanos，意即深藍色。氯為無色而有苦杏仁味之氣體，毒性極烈，燃燒時發生紫紅色火焰而生成二氧化碳及氮。

(471) 氯氨酸 (Cyanwasserstoff) [德文中亦稱青酸 (Blausäure)] HCN 為一價之酸，許多方面之性質與氯鹼酸相似。係由黃血鹽與硫酸共熱而製成：



黃血鹽 + 硫酸 = 氯氨酸 + 硫酸亞鐵 + 硫酸氫鉀  
或由氯化鉀加硫酸而製得：



氯化鉀 + 硫酸 = 硫酸鉀 + 氯氨酸

純淨之氯氨酸，為無色液體，沸於 26°C，具有與苦杏仁相似之氣味，且有極強烈之毒性，0.05 克可以致死。解毒劑為：含氯之空氣與過氧化氫。其鹽稱為氯化物 (Cyanide)。

苦杏仁之苦杏仁素 (Amygdalin) 中含有氫氰酸。氫氰酸可用以撲滅船上之玄鼠及其他害蟲。其作用頗為迅速，乃由大腦細胞被麻醉所致。

(472) 氯化鉀 KCN 可由黃血鹽與灰鹹一同煮熔而得之：



黃血鹽 + 灰鹹 = 氯化鉀 + 氰酸鉀 + 二氧化碳 + 鐵

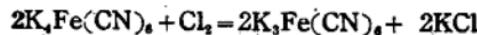
氯化鉀可用於金與銀之電鍍術中，而用以煉金之數量尤多。氯亞鉑酸鉀 (Bariumplatincyanür)  $BaPt(CN)_4$ ，用於 X 光透視。可使影像顯現，以便觀察。

(473) 黃血鹽  $K_4Fe(CN)_6$ 。學名亞鐵氯化鉀，今日仍多由煤氣廠之乾式淨化劑中提取，構成美麗的黃色結晶。可用以製造顏料，例如普魯士藍 (Berlinerblau)，並可用作鐵鹽之試藥：



黃血鹽 + 氯化鐵 = 普魯士藍 + 氯化鉀

(474) 赤血鹽  $K_3Fe(CN)_6$ 。學名鐵氯化鉀，將氯通入黃血鹽溶液中即可製得：



黃血鹽 + 氯 = 赤血鹽 + 氯化鉀

赤血鹽能結出深紅色之斜方柱晶體。為建築師所用藍晒圖之製造原料。係與亞鐵鹽作用，而生成鐵氯化亞鐵 (Ferroferricyanid) 之深藍色沉澱，即所謂康氏藍 (Turnbullsblau)：



赤血鹽 + 硫酸亞鐵 = 鐵氯化亞鐵 + 硫酸鉀

此反應亦可作亞鐵鹽驗證之用。

(475) 硫氰酸鉀 KCNS 氯化鉀與硫共熔即可製得。係硫代氰酸 (Rhodanwasserstoffsaure) HSCN 之鉀鹽。雖微量之氯化鐵，亦可使之呈血紅色，故為一敏感之鐵鹽試藥。

## 摘要

氰基為一價之基，係由三價之氮原子與四價之碳原子所組成。在

自然界中，僅有成複合分子存在之氰  $C_2N_2$ 。為有毒之氣體，有苦杏仁之氣味。

氫氰酸 HCN 為一價之酸，於  $26^{\circ}\text{C}$  沸騰；0.05 克可致死。解毒劑為含氯之空氣與過氧化氯。苦杏仁素中即含有此酸。其鹽稱為氰化物。

氰化鉀 KCN 為氫氰酸之鉀鹽，可用於金與銀之電鍍術中。

黃血鹽  $K_4Fe(CN)_6$ ，學名亞鐵氰化鉀，可由煤氣廠之乾式淨化劑中提取，可用以驗知鐵鹽之存在，以其能生成普魯士藍之故。

赤血藍  $K_3Fe(CN)_6$ ，學名鐵氰化鉀，係將氯通入黃血鹽溶液中而製得。可用以製造感光之藍晒圖。與亞鐵鹽作用，則生成摩氏藍，即鐵氰化亞鐵。

硫氰酸鉀 KCNS 可用以驗知微量之鐵鹽，以其能呈血紅色之故。

## B. 教材問答

師：如何能構成氰原子團？

生：在鼓風爐及煤氣廠之曲頸管中，由於高溫之作用，使一個碳原子與一個氮原子結合。

師：此原子團價鍵之配合情形如何？試說明之。

生：三價之氮原子僅能與碳原子之三價配合，因而尚餘一價游離。這是一個不能游離存在之原子團，故稱之為基。

師：然則氰基可以何種狀態存在？

生：僅可以複合之分子  $C_2N_2$ ，成游離狀態而存在。

師：Cyan 一詞之原意為何？試說明之。

生：此一名詞係由希臘文 kyanos 而來，意即深藍色。

師：氰可使火焰呈何種顏色？

生：氰使火焰呈紫紅色，燃燒時生成二氧化碳及氮。

師：如何製造氫氰酸？

生：氫氰酸可由硫酸與黃血鹽共熱或由氰化鉀加硫酸而得。

師：如何而知其為氫氰酸？

生：氫氰酸具有類似苦杏仁之氣味，且為一無色液體。

師：氫氰酸需幾克始有毒效？

生：0.05 克即可致死。解毒劑為含氯之空氣與過氧化氫。

師：那種果實中含有氫氰酸？

生：苦杏仁之苦杏仁素含有氫氰酸。

師：氫氰酸對動物之作用如何？

生：使其大腦細胞麻醉而致死。

師：氯化鉀有何用途？

生：可用於金與銀之電鍍術中。

師：醫生於用 X 光透視時，其光幕上含有何物？

生：含有氯亞鉑酸銀。

師：兩種血鹽之名稱如何？

生：黃血鹽為亞鐵氯化鉀，赤血鹽為鐵氯化鉀。

師：何種鐵之化合物可以黃血鹽驗知？

生：利用亞鐵氯化鉀可以驗知鐵鹽之存在，而得普魯士藍。

師：滕氏藍（鐵氯化亞鐵）如何構成？

生：由鐵氯化鉀與亞鐵鹽作用而得。故又可用以驗知亞鐵鹽。

師：用何物可以驗知微量之鐵鹽？

生：硫氰酸鉀遇鐵鹽微跡，立呈紅色。

### C. 習題

1. 試憑記憶，寫出製造氫氰酸之反應方程式！

2. 試寫出構成普魯士藍之反應方程式！

3. 滕氏藍（鐵氯化亞鐵）如何構成？

### D. 複習題

1. 氨基由何種元素構成？[470]

2. 單分子之氨基為何不能游離存在？[470]

3. 然則須以何種形式始能游離存在？[470]

4. 氨水受熱時產生何物？[470]

5. 如何製造氫氟酸？[471]
6. 幾克可以致死？[471]
7. 解毒劑為何？[471]
8. 氟化鉀有何用途？[472]
9. 黃血鹽之分子式如何？[473]
10. 普魯士藍如何生成？[473]
11. 如何獲得赤血鹽？[474]
12. 可用以驗知何種鐵鹽？[474]
13. 此外，尚有何物可用以驗知鐵鹽？[475]