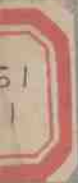


一九五五年八月十八日

龔昂雲編著

有機化學工業原料

世界書局印行



有機化學工業原料

實價國幣

外加郵費匯費

版權
所有
不准
翻印

編著者

龔 昂 雲

發行人

李 煜 瀛

出版者

世界書局

發行所

世界書局

有機化學工業原料

編輯例言

1. 化學工業原料，爲一切化學工業之基礎，關於原料之取舍利用爲化學工廠之先決條件，絕對不可忽視。本書爲適應此種需要而編輯，希望可爲研究及從事化學工業者參考之助。

2. 化學工業之原料，範圍既廣，品類又繁，欲盡量介紹勢不可能，故僅能就最重要者分門敘述，掛漏之處惟希諒之。

3. 本書專論有機化學工業之原料，各種原料依本書體例及實際需要，略要敘述其性狀，製法及用途。其間因性質之重要與否，材料頗有詳略；又因編輯上之必要，非爲工業上之重要原料間亦附帶及之。至於理論方面之材料，概行節略。

4. 本書限於篇幅，各項材料不克皆爲詳盡之敘述，故於必要時在主文之下，就名詞與法則等分別加以註釋或說明，以資補充。

5. 本書所用化學名詞皆以部頒原則爲準。

6. 本書附錄包括多種重要之參考材料。

7. 本書爲拙編『無機化學工業原料』之姊妹篇，該書專論無機化學工業之原料，編制體例與本書相同，亦由世界書局出版。

8. 本書編印匆促，謬誤處當屬難免，倘蒙讀者指正，不勝歡迎。

有機化學工業原料

目次

第一章	總論	1
第二章	碳化氫及含氧之碳化合物	7
第一節	碳化氫	7
第二節	醇類及醚類	16
第三節	醛類及酮類	27
第三章	酸類及酯類	34
第一節	有機酸及其鹽類	34
第二節	其他酸類	48
第三節	酯類	6
第四章	石油及煤之產物	64
第一節	石油之產物	64
第二節	苯及其衍生物	71
第三節	染料	89
第五章	脂油及蠟	100
第一節	動物性脂油及蠟	100
第二節	植物性脂油及蠟	103
第三節	香料	121

第四節 樹脂及樹膠	136
第六章 生物體之重要產物	145
第一節 碳水化合物	145
第二節 蛋白質類	157
第三節 生物鹼類	164
附錄	172
一 重要之元素表	172
二 重量與容量之單位及換算	172
三 攝氏與華氏溫度對照表	174
1. 攝氏對華氏	174
2. 華氏對攝氏	176
四 比重與波氏及脫氏度數對照表	178
五 普通化學品之俗名與學名對照表	178
六 毒物及解毒法	182

有機化學工業原料

第一章 總論

概論 化學對於人生之關係最切，人類藉其卓越之知能，自古即能利用天然資源，以適應其生存與進化之需要。然化學成爲一種科學化之學術，實始於十七世紀之後期，至十八世紀而人材輩出，對於化學之學理與應用乃日趨進步。及至十九世紀由於其他各種科學技術之發達，於是化學亦突飛孟晉，尤以在應用方面蔚爲工業之大觀。舉其著者，如油脂、橡膠、造紙、製糖、製藥、人造肥料、人造絲毛及人造染料等無不肇基於此時期中。迄於現在，化學不但對於人生之關係靡切，即對於國族之盛衰亦有至大之影響。實則人類之物質文明，多半由於化學科學之所賜，而化學之能推進人類文明，前途尙未可限量也。

化學工業之意義 化學工業即藉化學之方法，使某種原料發生化學變化，而成較有價值之物品之意。化學工業所用之原料包括各種天然資源，即無機及有機物質。此種物質經用化學方法處理，而發生化學變化後，其原有之成分概已變化，由此所成之物質，不復具有原料狀態時之形性矣。例如由鐵礦煉鐵，由鉛以造鉛丹，由木材造紙及由煤膏以製染料等。此種工業概須應用化學之學理與技能，而所起之變化亦概甚複雜。化學工業中原料所起之變化固亦有較爲簡單者，如由原油提煉汽油及由蔗汁製造蔗糖等。然其精製

工程，亦絕不能省卻繁複之化學技術也。

化學工業與人生之關係 人類生活皆有物質方面及精神方面之二種要件。物質方面之要件包括衣、食、住、行，如棉、毛、絲之紡織及印染，油、鹽、醬、醋及各種飲料之製造，磚、瓦、水泥及各種塗料之製造，及交通工具與造路所需各種材料之製造，幾無不藉化學工業之供給。精神方面之要件包括文化及各種娛樂用品，如筆、墨、書、畫以及聲、光、樂器等亦無一不與化學工業有密切之關係。實則物質文明愈進步，則精神文明亦必愈進步。現代人類文明之得以燦爛光華，實可謂化學工業發達之結果，而人類未來之繁榮，亦仍有賴於化學工業之發揚光大也。

化學工業之範圍 化學工業由其所用之原料而得分為二大類：即以無機物為原料之無機化學工業，及以有機物為原料之有機化學工業是。無機化學工業包括各種無機酸、鹼、鹽、顏料、黏土、顏料玻璃、火柴、冶金、電解及各種無機藥品等。有機化學工業包括澱粉、油脂、釀造、肥皂、蠟燭、石油、煤膏、染料、香料、皮革、橡膠、造紙、人造絲毛及各種有機藥品等。範圍既廣，種類極多，但屬於有機方面者，尤超過無機方面者為多也。

有機物之意義 有機物包括動植物體之各種物質，如動物之皮毛骨肉，植物之澱粉纖維等。此種物質幾皆由碳氫氧三元素所構成，間亦有含氮、硫及磷者，故統稱為碳化合物。現時已知之碳化合物已超過二十萬種。按有機物係對無機物而言，但自1828年德人韋（Wöhler）發明由無機物之氰酸銨（ NH_4OCN ）製成有機化合物之尿素（ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ）後，有機物與無機物間實已無顯明之界限可

分，故在有機化學工業中，應用無機物爲主原料或副原料者亦已不勝枚舉矣。

有機化學工業之原料 有機化學工業主以有機物爲主要原料。其屬於動物界者，如魚油之用於硬化油工業，豚脂、牛脂之用於食用及肥皂工業，動物蠟之用於蠟燭及化妝品工業，毛皮之用於皮革工業，動物皮骨之用於製膠工業，及動物香料之用於香料工業等。其屬於植物界者範圍尤廣，如米、麥、甘藷等之用於澱粉工業，甘蔗、甜菜之用於製糖工業，纖維之用於紡織及造紙工業，各種油蠟之用於油蠟工業，樹脂橡膠之用於樹脂工業，及芳香成分之用於香料工業等。種類浩繁，不勝枚舉。至於無機物質之用作有機工業之原料者，當以煤及石油爲最重要，由煤可得煤膏，再由此可得染料及藥品等；由石油則可得汽油、燈油及石蠟等。此外以無機物作爲副原料者亦甚多，其功用實不亞於主原料也。

原料之要件 化學工業原料皆屬天然資源，但此種天然物之來源、品質及價格，無一不能影響整個工業之成敗，故開辦化學工業，當首先考慮原料之種種要件。化學工業之原料自以來源豐富爲主要條件。例如我國東北部盛產大豆，遂成大豆工業之中心；閩廣盛產甘蔗，遂成製糖工業之中心。所以能成爲工業中心者，乃因原料不但豐富，而且集中，因之價格低廉，運費又得節省，於是成本即可減輕焉。再則原料雖極豐富而且集中，但其品質低劣，則非經改良，決不能認爲有利之原料。惟若原料分佈各處，即屬品質優良，則因搬運之費用甚大，亦終不能認爲有利之原料也。總之，化學工業之原料，必求來源豐富，品質優良及價格低廉爲要。倘忽視以上

各點，不加以充分之考慮，則工業本身或發生困難之憂，不可不慎也。

合成與人造 天然物之分布不但偏頗，且各地大多有特產之物。此種特產若為人類生活或國防所必需，則一旦供給中斷，勢必造成嚴重之後果。近世化學之學理與技術日見昌明，於是在化學工業上頗多用合成或人造之方法製成種種出品，以補救天然資源之缺乏。其最先成功者，為石油及其類似品之製造，此後研究愈盛，發明日多，浸假而有壓倒天然產品之勢。茲就其主要者分述於後：

1. **合成氮及合成硝酸** 德人 Haber 發明，係藉觸媒使空中之氮與由水取得之氫，在高溫與高壓下化合而成氨，是謂合成氮，其後 Ostwald 又將氨氧化而得硝酸，是謂合成硝酸。此種方法已成為極大之工業，對於工業及國防皆極重要。

2. **合成染料** 英人 Perkin 首先自煤膏中煉得一種紫色染料。其後經德人之繼續研究與發明，於是各種合成染料迄今已達數千種之多矣。

3. **人造絲** 係用木質纖維為原料，加以化學處理使成黏液，再使其經細孔壓出而凝固之。其品質與天然絲相仿，故名。今亦已成為重要之化學工業。

4. **人造橡膠** 係使不飽和碳氫重合成，製法甚多，現時德美諸國之出品，大都可供天然橡膠之代用品。

此外如合成醋酸、合成木精、合成丙酮以及人造革、人造樹脂、人造象牙、人造寶石、人造奶油等大多已成工業化，而繼起發明者尚不知凡幾。此種工業愈發達，即愈能補救天然之缺陷，滿足人類

之慾望，而人類之繁榮，亦正未可限量也。

上述合成與人造二語之區別：合成係指成分及實用方面與天然物相同，人造則指成分與天然物不同之意。

廢物利用 由前知天然資源雖有限，但自科學發達以後，人類藉其聰明才智，得用合成或人造之法以濟其窮。且如由煤膏煉製染料之法，更開啓廢物利用之門。蓋煤膏向來視為廢棄之物，毫無利用價值者，但自煤膏之研究發達以後，於是此種廢物即成重大利源，故現時除染料外，若干重要化學品，如醫藥品、攝影藥品、香料、防腐劑等，無不以煤膏為重要原料矣。再如肥皂廠之廢液可提甘油，蔗糖廠之糖蜜可釀酒精，亦皆為廢物利用之例，而類此者尚不勝枚舉。總之，自然界中之物實無一非有用之材，要在我人運用智能，化無用為有用，所謂人盡其才，物盡其用，化學工業之使命，其在茲乎。

本書之範圍 本書專述有機化學工業之原料，以下擬分章討論碳化氫及含氧之碳化物，煤及石油之產物，有機酸及其鹽類、油脂、碳水化合物及生物體之數種重要成分。至關於無機化學工業之原料，則另編無機化學工業原料一書，亦由世界書局出版。

本章摘要

化學工業之意義 藉化學方法使原料發生化學變化，變成較有價值之物品之意。

化學工業與人生之關係 物質方面包括衣食住行，精神方面包括文化及娛樂用品，皆與化學工業有密切關係。

化學工業之範圍 分爲有機化學工業及無機化學工業二類。

有機物之意義 包括動植物體之各種物質，皆由碳、氫、氧三元素化合而成，故亦稱碳化合物。

有機化學工業之原料 以有機物爲主要原料，如動物之油脂皮革及植物之澱粉、纖維及蠟等。

原料之要件 來源豐富，品質優良，價格低廉。

合成與人造 天然物分布偏頗，故用合成及人造方法製成種種出品，以補救天然資源之缺乏。如合成氨及合成硝酸、合成染料、人造絲及人造橡膠等。

廢物利用 向來視爲廢物，利用以製成有用之物品，如煤膏、肥皂廢液及糖蜜等。

第二章 碳化氫及含氧之碳化合物

第一節 碳化氫

概論 碳與氫化合而成之化合物稱為碳化氫(hydrocarbons);或簡稱為烴。就其化學組成而言,碳化氫實為有機化合物中最簡單之一部,但亦為最重要之一部,蓋本書以下各章中所述之有機化合物頗多由此簡單之碳化氫置換或取代其一個或數個原子而成也。再依應用方面言,碳化氫中亦不乏有關國計民生之化合物,至少在工業上佔有極重要之位置,決非可等閒視之。據現時所知碳化合物之數超過二十萬種,而碳化氫之數亦不下數百種。故通常依碳化氫之組成區分為若干類屬。其中最簡單者為烷屬、烯屬及炔屬。石油中所含之碳化氫即大部分為烷屬。以下討論各種碳化氫之形性、製法及用途。

烷屬烴 烷屬烴(Alkanes)之各種化合物中,皆具有 CH_3 - 之原子團,是稱為甲烷基,如甲烷(CH_4)是。若二個甲烷基互相結合,則成乙烷(C_2H_6)。乙烷中含有 C_2H_5 - 之原子團,是稱為乙烷基。若甲烷基與乙烷基結合,則成丙烷(C_3H_8)。丙烷中含有 C_3H_7 - 之原子團,是稱為丙烷基。依此互相結合,可直至含碳最多之六十烷($\text{C}_{60}\text{H}_{122}$)。茲就烷屬烴中最前十種之名稱列表如下:

名稱	原名	分子式	*分子量	比重	沸點
甲 烷	methane	CH_4	16	0.415	-166°C .
乙 烷	ethane	C_2H_6	30	0.446	-93°C .

丙烷	propane	C_3H_8	44	0.536	$-45^\circ C.$
丁烷	butane	C_4H_{10}	58	0.600	$+1^\circ C.$
戊烷	pentane	C_5H_{12}	72	0.627	$36.3^\circ C.$
己烷	hexane	C_6H_{14}	86	0.658	$69^\circ C.$
庚烷	heptane	C_7H_{16}	100	0.683	$98^\circ C.$
辛烷	octane	C_8H_{18}	114	0.702	$125.8^\circ C.$
壬烷	nonane	C_9H_{20}	128	0.718	$150^\circ C.$
癸烷	decane	$C_{10}H_{22}$	142	0.730	$173^\circ C.$

由上表可知烷屬烴之相鄰二化合物，其分子式皆有 CH_2 之差，而一化合物之氫原子數，必為其碳原子數之二倍加2。故烷屬各化合物之分子式，皆可用 C_nH_{2n+2} 之公式表示之。各化合物之分子量自甲烷起漸次增加，沸點亦漸次增高。計最前四種皆為氣體，其次十種在常溫時為液體，再次各種化合物則皆為固體。茲將烷屬烴中較重要之化合物，依次分述於後。

甲烷 甲烷 (methane)* 俗稱沼氣 (marsh gas) 由於池沼中之植物質腐敗後分解而成。若以竹竿攪動池底，即有沼氣發出。煤坑中有所謂坑氣 (fire damp) 者，其成分之大部分亦為此氣。①而天然煤氣 (natural gas) 中亦以此氣為主成分。通常以無水之醋酸鈉 (CH_3COONa) 與鹼石灰混合加熱②或由天然煤氣中提煉③而得。近年合成方法盛行，故已有多種方法自元素直接合成甲烷，

①有時含甲烷 80—90%。因與空氣混合後能起爆炸，故常造成慘劇。

②鹼石灰為氫氧化鈉與氫氧化鈣之混合物，與醋酸鈉同熱後之反應為



③天然煤氣有達 97.19% 之純度，或完全為甲烷所成者。

加以 1200°C . 左右之高溫 使碳與氯直接化合，~~形成一氯化碳與~~
氯之混合物通過 220°C . 至 230°C . 之細銑粉上而成甲烷是。

甲烷為無色無臭之氣體，燃燒時呈藍色無光之火焰。不溶於水，而易溶於酒精中。與硫酸、硝酸及苛性鉀等不起作用。但甲烷一容積與氯二容積混合而直接曝於日光中即起爆炸，^① 而與某比率量之空氣或氧氣混和亦易着火爆炸。

甲烷之用途為製造純氯及甲醛，又可供燃料之用。用尋常之植物質廢料經發酵後，亦能生甲烷，可供燃燈及發動機之用。^②

甲烷之重要取代物如下：

氯甲烷 (CH_3Cl , methyl chloride) 為甲烷與氯在日光下作用時所成之一種取代物。將氯化氫通入含無水氯化銑之甲醇中，即可製得；^③ 最簡單之製法，為於食鹽之濃溶液中滴加二甲基硫酸 ($(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$)，^④ 再將所生之氯用氫氧化鈉溶液洗滌而乾燥之，即得較純粹之氯甲烷。

氯甲烷為無色氣體，能溶於水及酒精內，用作藥劑，提煉香油之溶劑及為製冰之冷凍劑等。氯甲烷在製冰機中之功用，較氨、碳酸酐及亞硫酸酐等為優，故近年之需用日增。

三氯甲烷 (CHCl_3 , chloroform) 亦名氯仿，係使丙酮、乙醇或乙醛與漂白粉作用後，再藉蒸餾法與水作用而成。又將乙醇用氯

①在變和之日光下，生成氯化氫及甲烷之氯取代物。

②甲烷之功用與煤氣相仿，故即在目前外國亦仍有採用者。

③其反應為 $\text{HCl} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$

④其反應為 $2\text{NaCl} + (\text{CH}_3)_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{CH}_3\text{Cl}$

氣飽和後，再以混有少量漂白粉之氫氧化鈣將乙醇液處理亦可製得。

三氯甲烷爲無色透明之液體，具有愉快之香氣。比重 1.5 (15°C.)^① 沸點 61.2°C。在常溫中不燃燒，遇水不溶，而能溶於酒精及醚內。若有空氣存在漸起分解，而於受日光時之影響更大，^② 故宜儲於密塞之瓶中，並放置暗處。凡純粹之三氯甲烷與硝酸銀混和，不生沈澱；與濃硫酸或強苛性鉀溶液同振盪亦不呈暗色。

三氯甲烷除用作溶劑外，又用作麻醉劑。通常與醚混和，由病者吸其蒸氣少量，即使知覺全失，故在外科術中應用之。但所用之三氯甲烷須極純粹。

三碘甲烷 (CHI_3 , Iodoform) 亦名碘仿 其構造與三氯甲烷相同，故製法亦與三氯甲烷無異。惟大規模製造亦有將碘化鉀之水溶液及含有碳酸鉀之酒精電解而得者。

三碘甲烷爲黃色片狀結晶，熔點 120°C。具有特殊之臭。不溶於水，而溶於酒精及醚中。外科術中常用作防腐劑。

四氯化碳 (CCl_4 , carbon tetrachloride) 係使甲烷^③ 或二硫化碳^④ 氯化後而成；若將氯氣通入沸熱之三氯甲烷中亦可製得。其粗製品加以分餾後，即可得較純粹之製品。

①普通之三氯甲烷中混有純醇約 1—2%，故比重在 1.485—1.489 之間。

②三氯甲烷分解時能生有毒之光氣 (COCl_2 , phosgene gas)。故通常加入乙醇使其穩定，且在生成光氣時，可藉乙醇之作用而變爲無毒之物也。

③用四倍量之氯與甲烷作用，以氯化亞鉀爲觸媒，溫度約 450°C。

④二硫化碳中加五氯化銻 (SbCl_5) 約 1%，反應溫度約 30°C。

四氯化碳爲無色油狀之液體，性毒，有刺激性之芳香。^①沸點 76.74°C 熔點 -22.9°C 。遇水不溶，^②而能與任何有機溶劑混和，對於有機物之溶解力頗大，故廣用作樹膠、生物鹼等之溶劑。又四氯化碳遇火不燃，故常用作滅火藥水，適用以撲滅油類之火。此外如除蟲藥及殺蟲劑等亦用之，需量甚大。

乙烷 乙烷 (C_2H_6) 亦存在於石油產區之天然煤氣中，可將醋酸溶液電解，^③或用鉛黑爲觸媒，以氫處理乙烯而得。^④爲無臭無味之氣體，不溶於水，而稍溶於酒精中。遇火舉弱焰而燃燒，至 550°C 而分解。在常溫中則甚穩固，幾不受硫酸、硝酸、鹼類或氧化劑等之作用，但遇氯則能生種種取代物。

乙烷之重要取代物如下：

氯乙烷 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, ethyl chloride) 爲最重要，係將濃硫酸與酒精混和靜置，經用水稀釋後，再加氯化鉀而蒸餾之即得。此物在常溫中爲氣體，但易凝縮而成無色之液體。沸點 12.5°C ，能溶於酒精及醚中。將氯乙烷與少量之氯仿混和，可用作麻醉劑，效力較久。又氯乙烷不侵蝕金屬，故常用爲發冷裝置之材料。

四氯乙烷 ($\text{CHCl}_2\cdot\text{CHCl}_2$, tetrachlorethane) 爲酷似四氯化碳之液體。係用鐵爲觸媒時，使氯作用於乙烯後蒸餾而得。比重 1.592，沸點 -44°C 。對於有機物之溶解力甚大，爲脂肪、油類、

①四氯化碳分解時能生光氣，故吸其蒸氣頗爲危險。

②水一升僅溶四氯化碳約 0.8 克。

③其反應爲 $(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{CO}_2 + \text{H}_2$

④其反應爲 $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$

樹脂、橡膠等之良好溶劑。硫在加熱時能依任意量混和，但冷至常溫，則僅有 1% 溶解，餘概析出，故為硫之重要提製劑。

戊烷 戊烷 (C_5H_{12} , pentane) 係將石油分餾而得，為無色流動性液體，能燃燒，具爽快之香氣。比重 0.6595，沸點 $36.4^{\circ}C$ 。熔點 $-130.8^{\circ}C$ 。能溶於酒精及醚中。通常供燈用，亦用作麻醉劑及供戊醇、醋酸戊酯等之製造。

烯屬烴 烯屬烴 (Alkenes) 之各種化合物，概較相當之烷屬少含二個氫原子。其中最簡單之化合物為乙烯 (C_2H_4)，以下則為丙烯 (C_3H_6)，丁烯 (C_4H_8)，戊烯 (C_5H_{10})，己烯 (C_6H_{12})，各與烷屬烴之化合物相當。由其分子式觀之，相鄰之二化合物亦皆有 CH_2 之差，但氫原子數，各為碳原子數之二倍。故此屬化合物皆可用 C_nH_{2n} 之公式表示。茲就烯屬烴中較重要之化合物依次分述於後。

乙烯 乙烯 (C_2H_4 , ethylene) 為於多種有機質乾餾時所生成。煤氣中亦常含少量。通常將乙醇與濃硫酸之混合物加熱，再將所生之氣體用水及氫氧化鉀液洗滌後收集而得。①

乙烯為無色氣體，具有香甜之特臭。難溶於水，而易溶於酒精及醚中。燃燒時發光亮之火焰。與空氣或氧氣混合後，遇火即起爆發。此氣能與氯、溴、碘等直接化合，在高溫時則能與氫直接化合。此氣為芥子氣②之原料，工業上亦用以合成乙醇及為果實之防腐

①用硫酸製取，液體易變黑色，故以用磷酸為便，且所得之氣體亦較多。其反應為 $C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$

②係最兇惡之腐蝕性毒氣 (vesicants)，即將乙烯通於二氯化二硫 (CS_2) 中而成。為無色無臭之油狀液體，放射後能歷久不散。中毒後能使皮肉潰爛，痛苦難堪。