

有機化學精義

松井元興譯
薛德州譯

商務印書館發行

有機化學精義

松井元興著
薛德炯譯

江苏工业学院图书馆
藏书章

商務印書館發行

中華民國二十六年三月
初版

(54429)

有機化學精義一冊

每冊實價國幣壹元伍角

外埠酌加運費匯費

原著者 松井元興

譯述者 薛德炯

發行人 王雲五
上海河南路

印刷所 商務印書館
上海河南路

發行所 商務印書館
上海及各埠

版 翻
權 印
所 必
有 究

(本書校對者 繆 迴)

譯 者 贅 語

譯書難，譯有機化學書尤難，以無確定之譯名也。我國化學界，在清季有江南製造局，譯印各書，如化學鑑原等，關於有機化學者，大都譯音；鎮海虞和欽氏，首先主張義譯，於民國初年發表有機化學命名草（文明書局版）自後鄭貞文氏在學藝第一卷發表化學命名說略，亦主採有系統之義譯，於是關於有機化學命名之討論，始引起國內化學界之興味，先後在科學，學藝等定期刊物發表者，數不在少。譯者於民國十五年，病後無聊，竊以各家所發表者，亦祇限於少數原則，不經實地使用，無以知其是否可通，乃決意從事翻譯篇幅較多之書，藉以試驗名詞意譯之結果若何，手頭適有日人松井元興氏著「有機化學講義」因即開始逐譯，同時除參考上舉二書外，尚有：

吳承洛：化學命名平議（科學附載）

科學名詞審查會：有機化學系統名詞

孔慶萊：化學集成第三編：有機化學（商務印書館版）

杜亞泉；鄭貞文：中等教科書有機化學（商務印書館版）

Chamberlain : Organic Chemistry (P. Blakiston's Son & Co. 版)

Smith : Richter's Organic Chemistry (同上)

等書，祇以職務所羈，輒譯輒輟，直至民國二十年初稿始成，自後屢加修改，終以未愜所懷，不敢問世。迨夫民國二十一年教育部公布化學命名原則，比對之下，竊喜與譯者所假擬者，出入不多，因盡半月之功，

通篇重加整治，稿成之日，因記其經過於此。

薛德炯

二十二年十二月三日

有機化學精義

緒 論

§1. 有機化學之意義 存在於動植界之物質曰有機物，存在於礦物界之物質曰無機物；有機化學為論究有機物之化學，乃對於論究無機物之無機化學而立之名稱也。究其所以有如是區別之由，蓋在化學尚未充分發達之時，人皆以為無機物得用人工製造，有機物則非人力所能合成，必待動植物體內生活力 (Vital force) 之經營，方得產出，故於無機物與有機物之間，誤認為有截然不同之區別。迨化學之究研，次第深廣，足以破除上述謬見之事實，遂得相繼發見。1828年韋勒氏 (Wöhler)，用無機物之氰酸銨，製造尿素成功；於是足證有機物之生成，非必有待於生活力。惜在當時狃於舊有之觀念，以為是項發見，僅屬稀有之例外，而未加重視。迨夫合成化學漸次隆盛，類似之發見，踵接而起，有機物不能以人工合成之思想，一掃而空；因之前此所謂有機化學無機化學之區別，至是已無意義。然在今日，區分物質為有機與無機，已明知其為謬誤，而仍有所謂有機化學之分科。

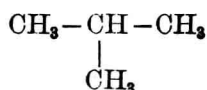
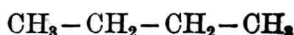
者，乃全爲記述上或研究上之便宜計耳。動植物界之產物，即所謂有機化合物者，其主成分，必含碳素，故燃燒之際多能碳化；且碳所形成之化合物，爲數至多，雅足分科記述；加之，其化合物之性質，較之他元素之化合物，自有殊異，別爲記述或別爲研究，其便利之點，亦屬不少，故仍保存有機化學之舊稱，而將碳化合物之化學，獨立爲一分科也。

§2. 異構物 碳化合物較諸他元素化合物，其數特多之原因，蓋在碳之連鎖性。所謂連鎖性者，乃同一元素之原子連結爲鏈狀而形成一化合物之性質，原非碳所獨有。如氧之二原子結合而生二氧化

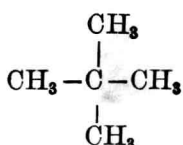
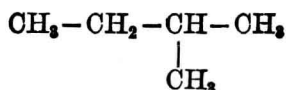
二氫 $\text{HO}-\text{OH}$ ，三原子結合而成臭氧 $\text{O}-\text{O}-\text{O}$ 或 $\text{O}=\text{O}=\text{O}$ 。然碳以外之元

素，所形成之連鎖體，其成鏈之原子，爲數至多不過二三，且其性質甚不安定。反之，成鏈之碳原子，其數自數個乃至數十，且性多安定。

試觀其與氫之化合物，自含碳一原子之甲烷 CH_4 開始，有二原子連鎖體之乙烷 $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ ，三原子之丙烷 $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ，有四原子，五原子等之連鎖體，更進而有碳原子達六十個者，如六十碳烷 $\text{C}_{60}\text{H}_{122}$ 是。是類連鎖體之形成也，含碳原子連結成一直線狀之外，復有種種側鏈以結成枝狀者，因是有組成同而結構全異之物質生，即所謂異構物 (Isomer) 也。此類異構物，在碳原子數之大者，其數量之多實至可驚。試就其與氫之化合物而檢之，如甲烷 CH_4 ，乙烷 CH_3-CH_3 ，丙烷 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 無異構物，丁烷 C_4H_{10} 即有直鏈狀者與具側鏈者各一種，



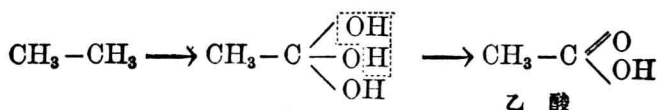
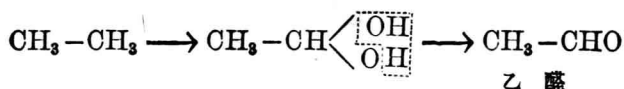
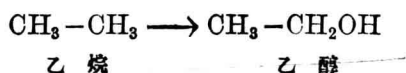
含五碳原子之戊烷 C_5H_{12} 有直鏈狀者，具一側鏈者，與具二側鏈者各一種，合共成立三種異構物。



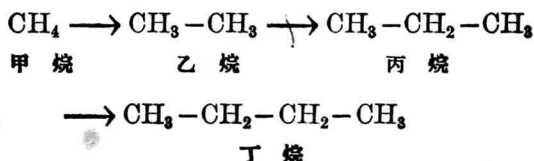
己烷 C_6H_{14} 有五種，庚烷 C_7H_{16} 有九種，辛烷有十八種，至於十三碳烷，則其異構物之數，理論上應有 802 種之多。且如是之異構物原非碳化氫所獨有，即與其他各種元素之化合物，亦無不皆然，準此以推，碳化合物為數之鉅，不難了然也。

§3. 有機化合物之母體——同族系——同系物 有機化合物之種類雖多，然皆可視為由碳化氫——即碳與氫之化合物，簡稱曰**烓**（讀若經）——所衍生者。由有機化合物存在之順序言之，原非先由烓，然後其他碳化合物由之而衍生者，惟因學習上之便宜，若以烓為一切碳化合物之母體，而以其他化合物皆認為由烓所衍化而生者，則一切有機化合物之配列，得整然有序，俾繁複之學，比較的可易於領悟。例如醇類作為烓之一氫原子為氫氧基——簡稱曰**羟基**（經讀若經）——

所取代而生者，醛類作爲與同一碳原子化合之二氫爲羥基所取代而生者，酸類作爲與同一碳原子化合之三氫爲羥基所取代而生者；其他之有機化合物，莫不可由同一見地而視若烴之衍生物者。

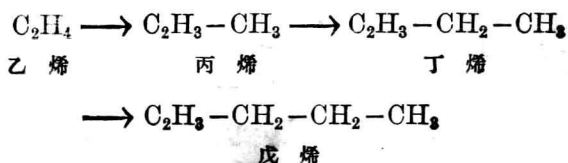


元素之可爲無機化合物之母體者，有數十種，而烴之可爲有機化合物之母體者，其種類亦不少，其中如甲烷 CH_4 ，乙烷 C_2H_6 ，丙烷 C_3H_8 ，丁烷 C_4H_{10} 等，其分子量雖當然不同，即比重，沸點，融點等物理的性質，雖亦皆互異，而其化學的性質，則互相類似，即其物理的性質，亦隨分子量之大小而次第變化。其分子量順次增加 $\text{CH}_2=14$ ，一若其間之關係，乃前一之烴，其一氫原子爲一價基 $-\text{CH}_3$ 所取代而生後一之烴者。



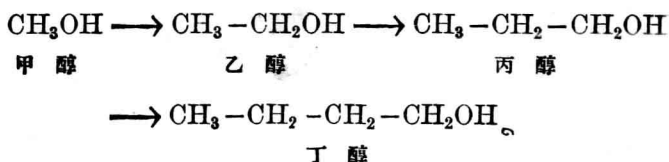
故上列之烴可用公式 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 表示，如是成爲一系者曰同族系 (Homologous series)。同族系之化合物曰同系物 (Homologue)。即甲烷，乙烷等爲同系物，皆屬於 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 同族系。

由乙烯 C_2H_4 順次以 $-CH_3$ 基取代其一氫原子，亦能如由甲烷之生成乙烷，丙烷等，生成一系之烴。

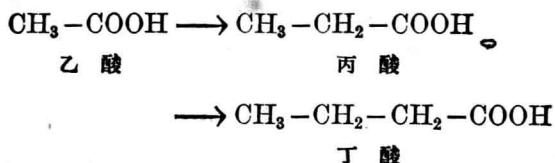


是類之烴，其分子量亦順次依 CH_2 增加，成為以公式 C_nH_{2n} 表示之同族系。

烴以外之化合物亦有成為同族系者，例如醇類，為



等同系物，乃可用公式 $C_nH_{2n+1}OH$ 表示之同族系；其分子量亦依 CH_2 而增加。下列之酸類亦為同系物，可用 $C_nH_{2n+1}COOH$ 式表示之同族系也。



§4. 有機化合物之特性 如 §1. 所述，有機物與無機物雖無截然之區別，細考其性質亦自有其不同之點；茲列舉其重要之差異如下：

(1) 有機化合物較諸無機化合物，其融點大概較低，多在 300° 以下熔融。無機化合物之融點大概較高，即比較的易融之鹼金屬鹽，

其融點尚在 900° 內外。

(2) 有機化合物之於熱，不若無機化合物之安定；故加熱之時，除易於揮發者外，常多分解而碳化。

(3) 對於溶媒之性質，有機物與無機物至不相同。無機物多能溶於水而不能溶於醇、醚及其他之有機溶媒。有機物大都能溶於有機溶媒，而難溶於水。然就溶解性而言，亦有許多屬於例外者；有機物中亦有如蔗糖、甘油等，善溶於水者，無機物中如硝酸鈣，氫氧化鉀，氯化氫等易溶於醇，如硫氰化鐵，三氯化鐵易溶於醚。此類除外之例，苟能記憶下述事實，則日常化學實驗之際，必多便利；即無機物之能溶於醇者，在空氣中多有潮解性，有機物之能溶於水者多含羟基。

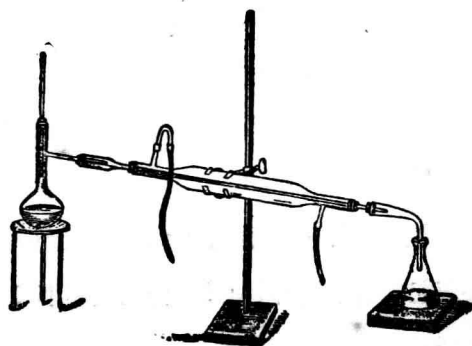
(4) 無機化合物，不論為酸，為鹽基，為鹽，溶於水，能電離，其溶液之反應皆為離子反應；而有機物多為非電解質，其相互之反應，在常溫時，不能若離子反應之迅速進行，且多有賴於高溫，高壓等外界之輔助。

(5) 如上所述，有機物多不起離子反應，故分析之法與無機物全異。即定性之時，專用物理的方法，如測定其融點或沸點，檢查其對於溶媒之溶解度等；定量之時採用所謂元素分析法，將有機物燃燒，俾碳成碳酸氣，氫成水，氮成淡氣，各元素各相分離，分別秤量，以定其間之比率。

§5. 有機化合物之精製 精製有機化合物，普通採用結晶法及蒸餾法。結晶法者，將物質溶解於適當之溶媒，使由其中結晶之謂；欲使物質除去雜質而變為完全純粹，實有反覆施行結晶法之必要；是

曰再結晶法(Recrystallization)。結晶法所用之溶媒，以能隨溫度之高低而大異其溶解度者爲宜。若採用如是之溶媒則先於高溫時（就水浴上加熱）將化合物溶於其中以製成飽和溶液，然後靜置而冷卻之。物質之難結晶者，每隨溶媒之蒸散，僅於器壁結成不完全之晶體，迨溶媒全部，蒸發完畢，亦無晶體析出；如遇此種情形，務須於高溫製成溶液，盛於口徑狹小之器，如圓錐形燒瓶之類，長時間靜置之。物質之融點低者，往往成爲油狀，不能立即結晶，是亦宜長時靜置，以俟其漸變晶體。時或有採用二種溶媒之混合物以使結晶者，是宜選擇對於物質具有不同溶解度之溶媒，一須極大，一則至小。先以欲使結晶之物質溶於溶解度之大者，然後以溶解度微小者加入，及其稍生白濁，即放置之而任其結晶。使用於此項目之二種溶媒，須能互相混溶。用減壓漏斗濾過晶體或傾瀉母液分出品體後，速宜置於濾紙或素燒瓦片上強抑之，以去除母液而使乾燥。若分離母液之操作過於遲緩，則因母液之蒸發，其中之雜質，每再混於晶體，精製之目的

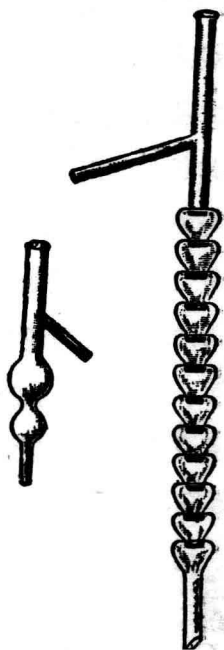
第一圖



卽末由以達也。

用蒸餾法以精製物質，常用具有支管之燒瓶，如第一圖所示，附插溫度計而行蒸餾。餾出液成分一定之時，溫度計之示度亦一定不變，餾出物變化之際，沸點亦卽上昇。故液之有定沸點者，或其沸點附近者，得隨時凝集而與他質分離。沸點稍相接近之液體，其混合物欲令其分離時須附裝如第二圖之分餾管(Fractional distillation ube)於燒瓶以蒸餾。是項操作，名曰分餾 (Fractional distillation)。

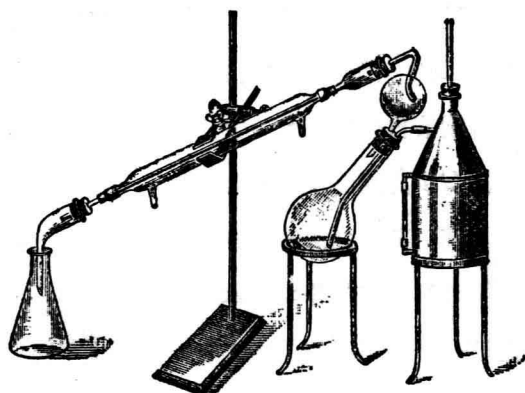
第 二 圖



有機物有能與水蒸氣同時餾出者，如是之物質，用第三圖所示之裝置，隨通水蒸氣隨時蒸餾，則與水混合而移於受器，其不能與水蒸氣同時蒸發者，便易分離。是曰蒸氣蒸餾 (Steam distillation)。

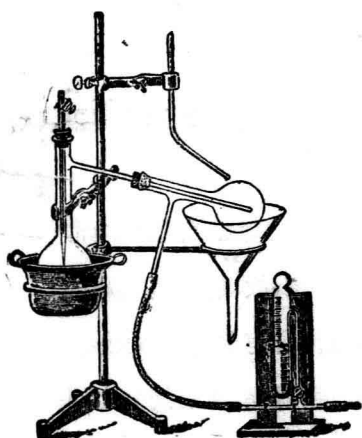
有機物有在常壓(一氣壓)之下熱至其沸點卽全部或一部分解者，是宜於減壓之下以蒸餾之。卽用第四圖之裝置，於盛液之燒瓶中，插入尖端延引成微管之玻管，管中置溫度計，用有支管之燒瓶爲受器，經測壓器連接於唧筒，就一定減壓之下以蒸餾。如是測得之沸點，與普通所謂沸點異，故同時須記載其氣壓；例如 20 托之氣壓下 125° 時餾得之液，其沸點記爲 125°_{20} 。

第三圖

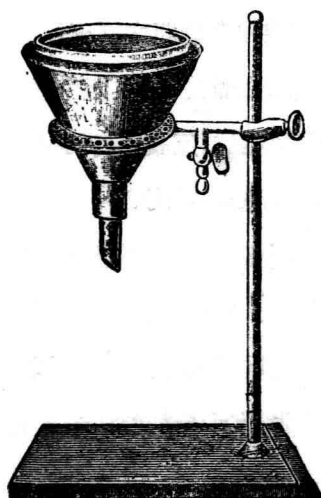


溶解於有機溶媒之液，如醇溶液或醚溶液等，濾過時當然須用乾燥濾紙；溶液若係在高溫時飽和者，操作之時已在結晶，不能如意濾過，故宜使用高溫漏斗（第五圖）。即於普通漏斗之外，附加銅製外

第四圖



第五圖

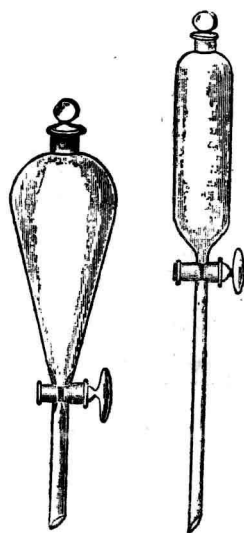


套，兩者之間，滿盛熱水，用小火焰隨時加熱而隨時過濾。

不相混和之二液而混合時必自分成二層，分離時採用分液漏斗 (Separating funnel) (第六圖)；開放下部之活塞，流去下層液體之全部，即行關閉，則液自分離。

第 六 圖

水溶液中混有少許固態或液態有機物時 (例如蒸氣蒸餾時所得之蒸餾物等)，欲用濾過或分液漏斗等法以行分離，本屬難能，是宜加能溶有機物而不溶於水之有機溶媒，如醚，苯等類而振盪之，暫時靜置，用分液漏斗使有機溶媒層與水層分離；然後於有機溶媒液中加適當之乾燥劑 (如二氯化鈣，無水硫酸鈉等固態物) 以脫其水，乃將溶媒蒸發以收取有機物。

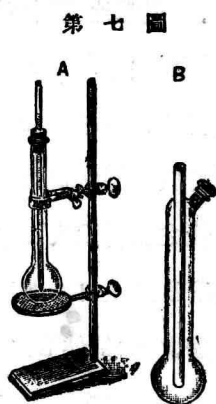


有機化合物間之反應，往往有種種之副反應隨之而生，因之所生成之物質，混有各種著色雜質；反覆施行再結晶法固可除去，亦有將溶液與獸炭而濾，過即變純粹者。

§6. 融點及沸點之測定 有機化合物之融點或沸點，通常多係示，已如前述。且一物質之融點或沸點常一定，故其測定，實為決定何物為何質之重要輔助。而物質之融點，常因含有少許雜質而變低下，故測定之先，宜十分精製。若於其融點有所疑異，可將既知之同一物質混入，而再行測定。混入之物質與方測之物質若相同，則融點不致再

降，藉之即得判定未知物質與既知物質之是否相同也。

測定融點時用第七圖 A 之裝置，將物質先乾燥細研，置入細玻管，用鉛線或樹膠線繫於溫度計，插入濃硫酸或石蠟中，徐徐加熱，於是就細管內物質液化之瞬間，讀取溫度計之示度。附有細管之溫度計，不直接浸於濃硫酸或石蠟中，而插入如第七圖 B 二重管器之內管，將硫酸或石蠟盛於外管，以間接加熱於溫度計則更佳。不論用硫酸或用石蠟對於測定融點在 300° 以上者均不適宜。硫酸中若豫將硫酸鉀溶解於其內，則堪用於較高之測定。

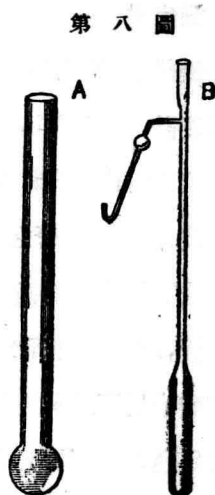


測定沸點時，用前節所述具有支管之燒瓶。融點因氣壓之大小而生之變化至微小，故無加補正之必要；而沸點則所受之影響極大，故同時須觀測氣壓。又在減壓下蒸餾時，尤應附記氣壓於沸點。

融點或沸點測定之際，溫度計之水銀若有露出管外之部分，則所測溫度，有加 $n(T - t) \times 0.000154$ 以補正之必要。 n 為露出之水銀柱之長以度數表示者， T 為融點或沸點， t 為外氣之溫度， 0.000154 為玻管內水銀之膨脹率。因欲避免是項補正，有用短溫度計以行測定者，惟其刻度每 50° 度一段落，分成數支隨時擇用。

§7. 分子量之測定 研究有機化合物，往往有測定其分子量之必要。分子量之測定，用化學的方法，雖非必不可能，而通常則用物理之方法。易於氣化之液體，測定其氣體比重即可由之以計算分子

量。氣體比重測定法雖有種種，方法簡便而現今所廣用者爲微克忒邁爾氏法 (Victor Meyer's method)。即取管徑稍粗一端成球狀之玻管 A (第八圖)，球狀部中盛液體，其沸點須高於欲測氣體比重之液體。次取如 B 有支管之細管插入 A 中，支管沒入水槽中後，輕閉 B 之上口，然後加熱於 A 之液體而使沸騰。如是俟 B 之下部之溫度達一定時，將沒於水中之支管口，移置於滿水之刻度管下；速將秤定重量之液體連同小瓶，使落下 B 管之底部，而密閉 B 之上口；於是投入之液體立即氣化，壓出管中上部之空氣，使入刻度管。俟支管氣體之流出終止，將刻度管移入深水槽，水管內外之水面齊一而讀其容積，同時并觀測溫度與氣壓。今假定用 g 克之液體換得空氣之容積爲 V c.c., 其時之溫度與氣壓各爲 t 與 p , 則零度一氣壓時之容積 V_0 應如下：



$$V_0 = V \times \frac{p-m}{760} \times \frac{273}{273+t}$$

式中 m 爲 t 度時之水蒸氣張力。 V_0 既求得，則 $\frac{g}{V_0}$ 即爲比重，比之明，則對於一克分子所占之容積，即 22400 c.c., 之重量即易算出，是即分子量也。今設 M 爲分子量，其值得計算之如下式：

$$M = \frac{g}{V_0} \times 22400$$