

有机化学

上册

路易·F·费塞尔 著
瑪丽·费塞尔

張滂 譯

人民教育出版社



有机化学

上册

路易·F·费塞尔 著
玛丽·费塞尔

张滂 译

人民教育出版社

本書系根据路易·F·費塞尔 (Louis F. Fieser) 和瑪丽·費塞尔 (Mary Fieser) 著的“有机化学” (Organic Chemistry) 第三版 (1956) 譯出。中譯本分上下两册出版。

本書內容除闡述一般有机化学外，并討論反应机制、与生物学有关的碳水化合物、脂肪和蛋白質的代謝、重要的有机物料 (石油、煤焦油、高分子、染料) 和天然产物及其工业意义等。在每章之末，附有習題和閱讀参考資料，可供进一步的探討。

本書可供高等学校化学、化工以及其他有关专业的学生、研究生以及科学工作者閱讀和参考。

有机化学 上册

路易·F·費塞尔 瑪丽·費塞尔著
张 滂 譯

北京市书刊出版业营业许可证出字第2号

人民教育出版社出版 (北京景山东街)

京华印书局印装
新华书店北京发行所发行
各地新华书店經售

统一书号 K13010·514 开本 787×1092 1/16 印张 27
字数 608,000 印数 9,501—13,000 定价 (6) 元 2.10
1959年2月第1版 1962年3月北京第3次印刷

序

本書第一版(1944)和第二版(1950)之間的一段時期,在有機化學的新發展方面,其豐富程度是比不上 1950—1956 年這段時期的;在後一段時期里,出現了重要的脂肪酸、碳水化合物、多肽、酶、生物鹼、萜類化合物、草酚酮、甾族化合物和抗生素等結構的闡明和全合成。在某些領域中,新的發展使已往的概念變動得如此之大,以致幾乎完全得重新寫過。同位素示踪物和微生物技術的應用加速了生源學說路徑的闡明,因之,關於脂肪、碳水化合物和蛋白質代謝的各章就需要加以全面的修訂;在這些章中,現在把在過去關於微生物過程一章中不合适的某些論題合併起來了。

理論上進展的重要性亦並不相形較小。在第十二章(環的形成和穩定性)中,闡述了構象分析的概念,並用於糖類化合物、萜類化合物、生物鹼和甾族化合物的探討中。第三章中介紹了現在公認為對於了解有機現象有重要貢獻的分子軌道學說。書中包括了比過去更多的離子反應和游離基反應的反應機制,在整個書中,當遇到這些反應時,即加以引用,並在完整的一章中,進一步地將離子反應的機制,作了綜述和擴展。

書中的資料重新作了相當多的編排,並重新寫過,這些變動的目的在于使這本書成為一本更有用的教科書。共振論,比過去早得多地在第三章中討論到共軛雙烯時,就介紹了,以後並廣泛地使用了它。在每章之末附有習題,有些甚至是高深的問題,它們的答案則附在書的末尾。

鑒於我們的書在美國以外的許多國家中所受到的友好歡迎和鑒於不同職業和興趣的讀者使用它,我們刪去了工業方法中無關緊要的細節、生產數據和商業名稱等,特別是那些反映美國實際情況的資料。這些刪節給加入的新資料留出了地位,並使本書限制在一合理的篇幅。

將過去和現在與所闡述的發展有關的化學家的簡短小傳包括在本書中的意思是漢斯·汶塞博士(Dr. Hans Hensel)在我們這本書的第二版他的德文譯本中提出的。現在,小傳的總數增多到了 454 個,在每個小傳中,給出了這個人的全名、生卒年代和出生地點、他獲得較高學位和研讀的大學、指導他工作的教授和他主要服務的大學和企業。諾貝爾獎金的贈予亦加以注明,也給出了紀念講演和傳記出處的文獻。書中的人名和年代可能有助於查閱原文的出處;作者名字的字首在書中未加以列出者可以在索引中查到。

Cambridge, Massachusetts

1956 年 4 月 15 日

路易·F·費塞爾(Louis F. Fieser)

瑪麗·費塞爾(Mary Fieser)

譯 者 序

这本路易·費塞尔和瑪丽·費塞尔合写的“有机化学”是一本篇幅較大、內容比較丰富、而适合于大学生、研究生和化学工作者閱讀和参考的书。曾經有过俄、德、日文的譯本。本书的一个特点是叙述的細致具体和密切地与实验相結合。另一特点是，除了闡述了有机化学的重要方面外，还以一定的篇幅介紹了有关生物化学的資料。可是由于作者是資本主义国家的学者，因此，书中不可避免地会存在着一些需要討論，甚至需要加以批判的資料，其中突出的是关于共振論和中介論以及化学家工作的資料。

1951年，苏联学者們曾經对于共振論和中介論的某些論点进行了討論^①。譯者曾与許多同志討論过，决定采取了书中关于共振論和中介論的資料仍依原状翻譯的办法。理由是，共振論和中介論存在着某些值得爭論的观点不等于我們不要了解它們的內容；而且英美的文献資料中还常使用共振論和中介論，我們的了解也有助于使用英美的文献；因此，在涉及共振論的部分时，譯者加注了有关的討論文献，这样讀者就可以及时地参考。在引用的化学家工作的資料中，突出的是对于布特列洛夫工作的忽视，关于这一点，譯者在有关的場合加以指出，并提供了有关的資料。另一值得注意的是，书中所列化学家小傳中，对于苏联和帝俄时代有成就的有机化学家提得較少。关于这一方面，譯者在涉及苏联和帝俄时代有机化学家、而未列出小傳的場合，根据A. E. 阿尔布蜀夫的俄罗斯有机化学发展概論(科学出版社，1952)作了补充。在这一方面还应当指出的是，原作者过分地介紹了一些英美的化学家，但由于譯者难于决定何者应删、何者不应删，因此仍按原文譯出，可是讀者应注意到这一点。

全书的翻譯采取直譯，在极少的場合，由于原文不宜于直譯而不得不意譯时，亦力求符合于原意。人名均音譯，除著名化学家外，并在每章第一次出現时附以原文，以便讀者查閱。科学名詞均按中国科学院所編的化学化工术语，但也在不得已时，按照命名慣例，暫拟了几个新詞，有些无中譯名而可以不需要譯或难譯(通常是有机化合物的俗名)的名詞，則保留着用其原文；地名凡都市和著名大城市則用报章上日常的譯名，一般的地名不譯，而用原文。原文中的一些細小錯誤已在翻譯中加以改正，必要时并注明。譯文虽力求通暢无誤，但免不了有漏譯、誤譯之处，譯者恳切地希望讀者予以指正。因原书篇幅相当大，由高等教育出版社与譯者考虑，分两册出版，全书索引及問題的答案将附在下册中。

翻譯中，曾与邢其毅、馮新德、龐礼、文重諸位同志交換意見，敬致謝意。

譯 者

1958年

^① 主要參考資料見：有机化学中化学結構的状況，化学譯報，1，151(1955)。

上册目录

序

譯者序

第一章	有机化合物的本性	1
第二章	飽和碳氢化合物(烷)	18
第三章	乙烯系碳氢化合物(烯)	38
第四章	乙炔系碳氢化合物(炔)	66
第五章	石油	74
第六章	醇	88
第七章	卤化物	117
第八章	羧酸	131
第九章	醛和酮	156
第十章	胺	184
第十一章	立体化学	204
第十二章	环的形成和稳定性	240
第十三章	反应机制	266
第十四章	碳水化合物	286
第十五章	脂肪	329
第十六章	蛋白質	344
第十七章	碳水化合物的代謝	392
第十八章	脂肪的代謝	405
第十九章	蛋白質的代謝	412

第一章 有机化合物的本性

在化学术语中,引用“有机”这个名称意味着与植物或动物有机体有关,是便于将许多来自植物或动物来源的物质,总为一类。自远古时代以来,已经知道少数这样的物质。史前的人类已经熟知用糖,知道葡萄中甜的成分(糖)可以发酵成为酒,以及在醋酸杆菌(*Acetobacter*)的作用下,酒能变酸成为醋,这就是醋酸(*acetic acid*, 拉丁文, *acetum*, 醋)的稀溶液。早在纪元前 900 年时,已发现用蒸馏方法来精制酒,以提高酒精含量的比率,而在此之前,已用一种原始形式的蒸馏方法自松香提制松节油。植物油和动物的脂肪,以及从这些物质来制造肥皂的方法,已经知道了好多世纪。使用美丽的植物染料靛蓝和茜草根(茜红)染色的方法是由古罗马和埃及人所发展的,许多世纪以来,这两种天然色素是纺织品的染料。腓尼基人从一种稀有海生软体动物(*mollusk*)中提取的太尔紫(*Tyrian purple*, 太尔是古城名,在今叙利亚境内——译者注)是一种珍贵的染料。

在来自生物体的化合物总数上,中世纪只增加了有限的几个。十六和十七世纪中,在植物产品上应用裂解或加热处理的方法,得到了一些进展。现在知道,木料干馏产生的粗制品,通称为木焦油(1661),其中含有甲醇、丙酮和醋酸。琥珀的分解蒸馏得到了琥珀酸,从安息香胶的裂解产物中则析离出苯甲酸(1608)。在接近十八世纪末,发生了一个更有意义的问题,就是在天然状态下,使用溶剂来提取以鉴定植物和动物产品,不会发生随着分解蒸馏这种激烈方法所带来的种种变化。1769—85 年间,赋有才智的瑞典化学家席勒^①进行了一系列的研究,这些工作成为近代生物产物化学研究的先驱。他析离了酒石酸作为葡萄的酸的成分,从柠檬析离了柠檬酸,从苹果析离了苹果酸,从五倍子析离了五倍子酸,从酸牛乳析离了乳酸,从尿中析离了脲酸以及从酸模析离了草酸。席勒又进一步用硝酸氧化糖,制备了草酸;他发现了甘油,并鉴定它是动物脂肪和植物油所共有而具有甜味的成分。其他早期的化学家从人尿中析离了脲[伍爱(*Rouelle*), 1773],从马尿中析离了马尿酸(李比希, 1829),从动物脂肪中析离了胆固醇(谢福瑞^②, 1815),从鸦片中析离了吗啡[塞尔杜纳(*Sertürner*), 1805]和植物碱类的药物如金鸡纳碱(奎宁)、番木鳖碱、马钱子碱和辛可宁[波列梯爱(*Pelletier*)和卡芳杜(*Caventou*), 1820]。

一直到拉瓦西研究燃烧过程的经典工作(1772—77)时,关于这些来自生物体的物质的化学本性是一无所知的。在 1772—74 年间,席勒和普列斯特里^③发现了氧;拉瓦西^④确定了空气是由氧和另一种性质不活泼的气体组成的,他称之为“*azote*”(氮)。他是第一个人证明:燃烧是燃烧

① 卡尔·威廉·席勒(*Carl Wilhelm Scheele*), 1742—86; 生于瑞典的 Stalsund; 斯德哥尔摩, *Uppsala*, *Köping* 的药剂师。

② 迈可·友琴·谢福瑞(*Michael Eugène Chevreul*), 1784—1899; 巴黎。

③ 约瑟夫·普列斯特里(*Joseph Priestly*), 1733—1804; 生于英国 *Yorkshire*。

④ 安东·拉瓦西(*Antoine Lavoisier*), 1743—94; 生于巴黎; 被断头处死; 见 *D. McKie*, “安东·拉瓦西”(*Lippincott*)。

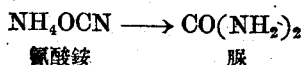
的物質与空气中氧的相互作用。他証明:硫、磷和碳在燃燒时与氧結合,在有水汽存在时,形成硫酸、磷酸和碳酸。金屬氧化后則形成鹼。当轉向到尚未探究过的有机物質时,拉瓦西想出一个方法,把它們放在一个充有空气或氧的鐘形瓶中,再把瓶放在一个浮置在水銀面上的小灯中,使之燃燒。所有經過檢定的化合物都产生二氧化碳和水,因此就必定含有碳和氢。拉瓦西使用氢氧化鉀溶液吸收燃燒时产生的二氧化碳来測定它的量,于是第一次用粗糙的定量分析技术,就碳和氢的含量作了近似的測量。

应用拉瓦西的燃燒分析程序,并加以改进,証实某些来自有机体的化合物只是由碳和氢組成的(碳氢化合物)。在其他相当多的化合物中,合并碳和氢的含量要比总量低,可是燃燒产物却只有二氧化碳和水。因此,这些化合物一定是由碳、氢和氧組成的(例如,糖、酒精、醋酸)。在那时已有某些少数化合物,在氧气中燃燒时还产生氮;因此,氮也被証实是另一成分(例如,脲、馬尿酸、嗎啡)。当迅速扩大的愈来愈多的植物和动物产物的实例受到研究时,不可避免地得到了出人意外的結論,那就是絕大多数这些性質和类型有很大差异的天然产物却是由一小組元素,包括碳、氢、氧和氮,結合組成的。由前三种元素不同的組合形成了固体、液体和气体的物質,可以产生酸的和甜的物質,藍色和紅色的染料,对于人类营养必要的物質以及对于动物有毒的植物产物。

与这样的情况处于尖銳对⚡下的是平行进行着的关于矿物或无机物質研究的状况。在十九世紀的早年,在这个領域中有很多的發現,特別是連續在一些有能力的瑞典和芬兰化学家和矿物学家的創导之下,从事在瑞典所發現的稀有矿物的研究。在这里,元素的組成經常是多种多样的,当研究工作者首次完成一种矿物的化学分析时,他往往会获得發現一种新元素的成果。在1807年已經知道有36种元素,到1830年时,数目已达到56个。

与生物有关的物質都是由許多已知元素中的某几个衍化而成的事实,只是这些化合物看上去似乎是神秘的特征之一;1807年,貝齐里烏斯^①首次把关于这些化合物的研究称为有机化学。和大多数矿物物質不同的是,有机物質經常是易于燃燒的,往往即使是輕微的加热就足以使之破坏,它們多少是脆弱和敏感的,有些竟象眞的植物和动物的組織一样。由于所有最先析离的和知道的这类化合物都是生命过程的产物,因此,可以理解在一段时期中,盛行着一种想法,即認為有机化合物只能在活細胞所固有的一种生命力的作用下,才能發生。虽然在試驗室中已經可以人工制备无机化合物,这个时期領導的人物,貝齐里烏斯,認為有机化合物的化学合成是沒有可能性的。

这一种必要的生命力的学說未曾遭到反对,一直到孚勒^②在1828年發表了他在一次偶然的观察中發現有机化合物可以不經過任何生物体产生出来的結果。在进行氰酸銨的試驗中,虽然氰酸銨純粹是一种无机或矿物性的物質,这位早期的德国化学家在把它的水溶液蒸干时,出乎意料之外地得到了脲,而脲是人尿中排泄出来的一种典型的有机化合物。这个結果抵触了当时的



① 瓊斯·亞可布·弗萊澤爾·馮·貝齊里烏斯(Jöns Jacob Freiherr von Berzelius), 1779-1848, 斯德哥尔摩。

② 弗列德里奇·孚勒(Friedrich Wöhler), 1800-82; 生于德国; Göttingen。

思想,以至孚勒在發表他的結果之前,重复了多次試驗。当孚勒認為試驗的証据完全能使他滿意时,他看到这个結果足以推翻假想的“生命力”,在給貝齐里烏斯的一封信中,他写着:“我要告訴你,我不需要腎臟或动物(無論是人或狗)就能制出脉来。”虽然貝齐里烏斯、盖哈特^①和其他当代的化学家沒有在最初就同意这第一个实验的証据,但是这个發現最后还是使人們放弃了生命力的觀念。有机化合物的制备並沒有什么特別的神秘,而只是有关知識和試驗技巧的問題。

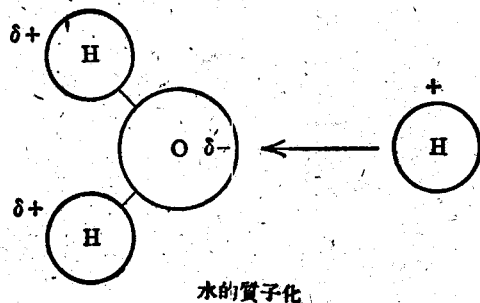
有机这个術語却保留下来了,用它来便利而恰当地称呼一类具有許多共同特性的化合物,使之成为一类。这些化合物的絕大多数含氢,多数也含氧,还有許多是含氮的,还有一些含有卤素、硫、磷以及其他的元素。由于它們都含碳,有机化学的定义可以說是碳化合物的化学。

有机化合物显著的特性——虽然碳化合物是又多又复杂,广泛地归納它們的性質,几乎不可避免地会遭到一些例外的情况,可是仍有些比較一般的特性可以把有机化合物与无机化合物分辨开来。除了極少数的例外(例如, CCl_4),有机化合物是可以燃燒的,这个性質构成了分析有机化合物的一些主要方法的基础。无机盐經常是不能燃燒的,这些盐类都是固体物質,不能熔融或难于熔融。相对地,有机化合物通常是以气体、液体或低熔点的固体存在的,大多数固体物的熔点处在較低的溫度範圍內,在室溫和 400° 之間。

虽然酒精、醋酸、糖和一些其他的有机化合物是易溶于水的,但有机化合物之易溶于水却是例外的、而不是經常的性質。石油的碳氢化合物、动物脂肪和植物油、煤焦油、橡胶、靛藍或松节油都不溶于水。这些溶解度的关系,在同类相溶这个規則下,是可以理解的。酒精、醋酸和糖之溶于水是因为它們象水一样,都含有氢氧基(OH);習慣上用 AcOH 这个符号来表示醋酸,就是着重地指出这个事实。上面所列不溶于水的有机化合物都不含氢氧基,性質也不象水。

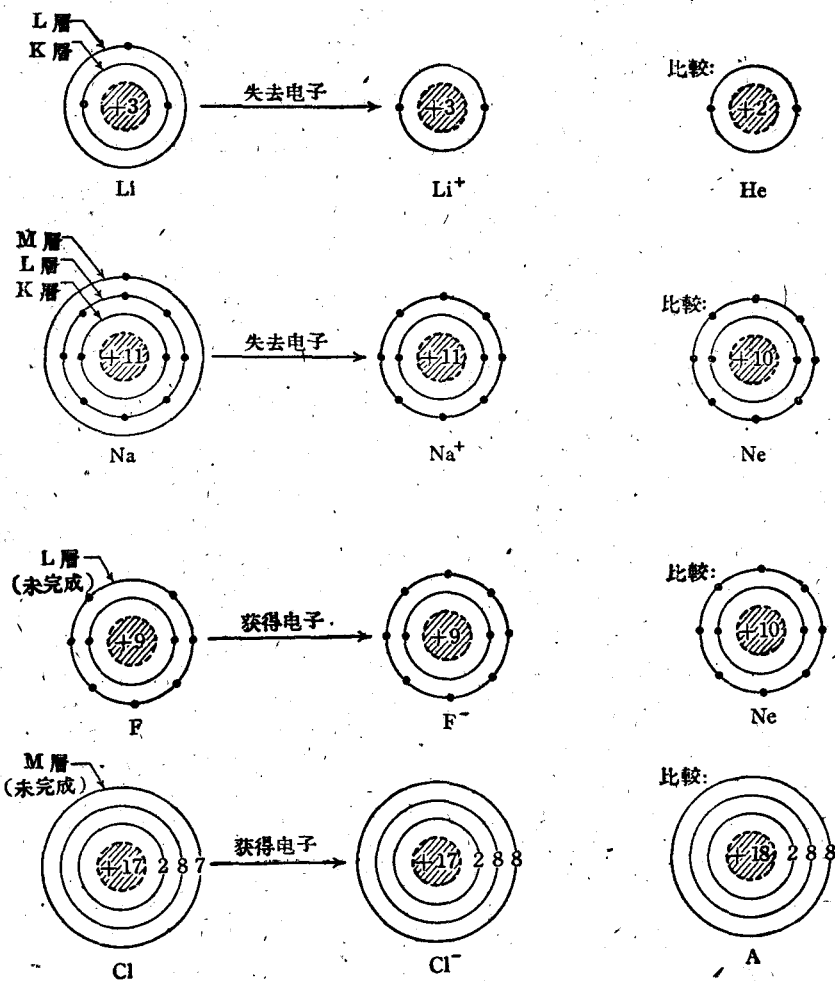
許多无机酸、鹼和盐之溶于水可以归諸于它們的离子特性。在一个电场中,水分子获致了定向(orientation),表现出存在着有一个負端和一个正端,两者結合組成一个偶極。这种情况的發生是由于氧的电負性比氢高(見 39 頁的表),因此氧倾向于將鍵电子拉近到自己的一边,而使它們离氢原子較远。假如水分子是直綫型的,就不会發生極化(polarization),可是物理学上的証据指出它并不是这样。实际上,两个 $\text{O}-\text{H}$ 鍵互成 105° 角,在氧的一端,电子位移产生了部分电荷(δ^-),在另一端与之平衡的,則有相等的部分正电荷^②,分配在两个氢原子上。当氯化氢溶于水时,質子(氢离子)被吸引到負的氧一边来,形成水合氢离子(hydronium ion) H_3O^+ 。一个較大的正离子,例如 Na^+ ,能够吸引并保有多个水的分子,形成多水合离子。負离子的溶剂化是吸引水分子的正端而促成的。因此,不含羟基的有机化合物(CH_4 , CCl_4)缺少水溶性是用它們的非离子特性来解釋的。

典型碳化合物的非离子特性是碳原子所固有的特征。在周期表中,碳处在正的鹼金屬和負的卤素

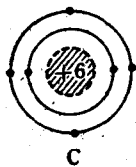


① 查理士·弗列德里克·盖哈特(Charles Frédéric Gerhardt), 1816-56; 生于法国; Strasbourg.

② 原文誤为“負电荷”——譯者。



之間、距离两边相等的中点位置。鋰和鈉原子之容易給出一个單独的、正在开始形成一外層电子層的电子，是由于这种給电子的过程所暴露出来的电子層具有与惰性气体的电子層相同的

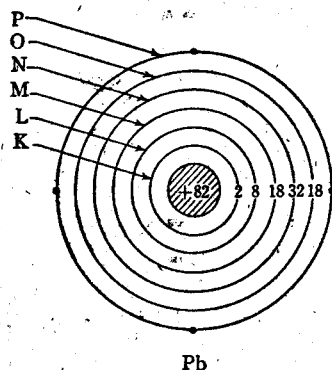


C

排布。由于原来原子中負电子的总数与原子核的正电荷相等，失去一个电子后，就形成了一个带正电荷的質点，这就是一个正离子。氟和氯处在周期表的另一端，外層有七个电子，因此它們需要得到一个电子来达到符合氩以下惰性气体所特有的稳定的八偶排布 (octet arrangement)。因此，一个卤素原子倾向于接受一个电子，以获得惰性气体的排布，結果是形成一个負离子。碳原子和这些

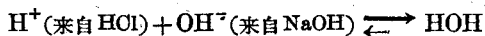
給电子和受电子元素不同处是它的外層 (L 軌道) 有四个电子，为了完成八偶結構，以获致惰性气体的状态，它需要失去所有的四个电子或得到另外四个电子。任一过程都是困难的。例如，当一个原子連續获得电子时，第二个要比第一个困难些，第三个又难于第二个，因为增多的負电荷要推拒进来的电子。碳处于氦和氖这两个稳定电子状态之間，在类型上和这两个惰性气体隔着相等的距离，所以它失去或接受电子的趋势比許多其他元素小。碳甚至在周期表第四族元素中，

占着一个突出的地位。这族較高的元素鉛，也有四个外層价电子，可是其中两个电子是易于移給其他元素，而形成二价的鉛离子。这种行为上的差别是可以理解的，因为鉛原子中的价电子与正价的原子核相距比較远，因而結合两者之間的靜电力比較弱。在碳原子中，外層电子距离原子核近，因此被牢固地約束在原子范围之內。



有些有机化合物是可以發生程度上相当于无机化合物所特有的离子化，可是离解往往不發生在碳原子，而在分子中其他部分，例如，在連接着的氧或氮原子上。醋酸离解时，是由氧获得离子电荷： $\text{AcOH} \rightleftharpoons \text{AcO}^- + \text{H}^+$ 。某些特殊結構类型的有机化合物确能形成具有一定稳定性的鏷正离子 (carbonium ions)，甚至碳負离子 (carbanions)，但这是例外的而不是經常的情况（如象銨类化合物）。然而，現在已經知道，虽然比較典型的有机化合物不形成稳定的离子，但这些化合物的許多反应却是通过离子中間物的状态进行的，这些离子中間物还没有析离出来，可是物理化学和反应速率(动力学)的研究已經証明它們有瞬时的存在。对于一个反应來說，假如一个瞬时的离子中間体是必要的条件，那么实验条件若不促使它产生，反应将不会进行。

因此，有机反应的某些特性可以归于碳在获致离子电荷时的阻力。特性之一是反应需要有一段适当長的时间。在以盐酸中和氢氧化鈉的反应时，或在沉淀氯化銀的反应时，因为本質上是帶有相反电荷离子間的作用，这些稳定、活动的小离子靠靜电相互吸引，反应是瞬时的。象形成的氯化鈉一样，盐酸和氢氧化鈉在水溶液中大部分是离解的，中和的主要过程是氢离子与氢氧离子結合形成离解程度很小的水分子：



假如把两种典型的有机化合物放在一处，这里沒有同等的帶有相反电荷顆粒間的吸引作用；不带电荷而比較巨大的有机物分子只是在不規則的碰撞下碰到时才發生反应，而且只有一部分成功，这样在室溫下进行的反应可能需要若干小时或几天才能完成。某些有机化合物与溴或氯的反应是形成極少量的一种瞬时离子状态来进行的，可能需要加入一种无机酸或鹼作为催化剂来促使产生一种絡离子，使反应能以适当的速率發生。另有一些卤化反应包含一种非离子的有机中間体(游基或自由基)，那就需要特殊的实验条件，例如光照射，来促使形成瞬时的卤原子，以进攻不带电荷的有机分子；这种反应也需要一段时间。

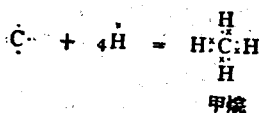
在溶液中或在气态中，中性分子不規則的运动随着溫度的升高而逐漸加速，这种效果使碰撞数目增大，因此增高了反应的速率。溫度升高每 10° ，反应速率約加速一倍，所以反应溫度适当增高的总效果相当可观。在 100° 时的反应比在 20° ，即室溫时約快 256 倍。有机化学实验室裝置着蒸汽浴，这給加速使用可燃性物質的反应提供了一个安全的方法。在无机化学中，很少需要用加热来促使反应进行。

另一显著的不同是：有机反应極少是定量的。无机反应包括沉淀、中和、氧化或还原，这些反应遵循着数量关系，构成了定量分析方法的基础。有机反应不象这样順利，尽管是在有經驗的

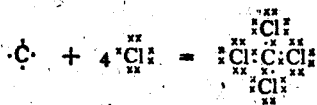
工作者手里,产物的产率很少达到理论量。得到理论产率的 85—90%,通常就认为是非常满意了。在工业中,产率上相差百分之几就可能决定一个生产方法的成败;在研究室里的化学家们所有的努力,对于某一个反应所能增高的产率不超过 50—60%。多种的因素造成物料的损失。为了加速中性分子间的相互作用,常常需要加热,这就往往使一些敏感的有机反应物遭到破坏,结果使反应混合物中含有相当量深色胶状的东西。这些东西不仅是一种直接的损失,而且成为非从主要产物中除去不可的杂质,有时需要通过蒸馏、结晶或色谱分析等细致而不经济的过程。化学家小部分的工作是用于进行一个反应,而主要工作的是用在从反应产物中除去杂质。

副反应也使所期望的产物的产率降低。一个慢反应给副反应有发生的机会,而带来了副产物。假如分子 A 和分子 B 形成分子 C 需要数小时的时间,这就有机会使分子 A 自己互相发生反应产生副产物 D,分子 B 则产生副产物 E, A 和 B 还可以与溶剂、催化剂或空气中的氧结合形成其他的副产物。

共价键——虽然碳原子以获得电子和失去电子来形成离子性化合物的趋势极小,它却能通过一种共用电子的过程与其他元素结合。因此,碳用它的四个价电子(点)能与四个氢原子形成一个稳定的化合物,每个氢原子把它外边的电子(叉)带到生成的甲烷 CH_4 分子范围以内。这样,碳原子就被四个它自己的电子和四个从氢带来的电子围绕;生成的八隅符合氮的型式。此时,每个氢原子与两个电子相连接,因此从电子排布上来看和氮相当。由于每个原子在电子排布上各符合一种惰性气体的型式,这种结合就产生了一个稳定的分子。由于所有的电子仍旧处在



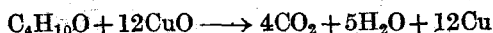
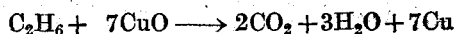
原来的原子范围内,仍旧被相应的原子核所中和,所以这个分子是完全非离子性的,或非极性的。每个氢原子与碳结合起来的共用电子对就构成一个共价键。甲烷代表碳与一种在形成很多其他化合物时是给电子的元素的结合。可是受电子原子也能形成稳定的碳化合物。例如,在四氯化碳(CCl_4)中,碳的四个电子各补足了每个氯原子差不多将完成的外层(电子层),使得有八个电



子围绕卤素。共用电子也使之有八个电子围绕碳原子;在这里没有电子的转移和产生离子电荷。

燃烧分析——早期先驱的化学家面对着的是提纯某一个有机化合物和测定它的经验式的问题,就是分子中不同原子的种类和数目的问题。拉瓦西将一个化合物在氧气中燃烧的方法可以确定有哪些元素,可是这个方法对于测定相对的原子比例,却不够精确。若干人曾作过不断的尝

試使燃燒方法發展成爲一種精確的定量分析技術，終於在1831年由李比希^①達到了這個目的。差不多一個世紀，李比希的燃燒技術除了使用物料上的改進外，基本上沒有改變，而成為測定碳和氫的標準方法。在氧氣中進行燃燒是不容易控制的，還可能不完全或發生爆炸。然而，李比希利用了一個早年觀察的結果，就是有機物的蒸汽在與紅熱的氧化銅接觸時可以燃燒得很好，例如：



在李比希法中，樣品是放在一根裝有氧化銅的玻管中在氧氣里燃燒，氧化銅作為附加的氧源以保證燃燒完全。氧氣流慢慢通過玻管使一部分樣品直接燃燒，最後則氧化被還原生成的金屬銅，這樣就補充了原有的氧化銅。氧氣流在進入燃燒管之前，須先除去少量的水份和二氧化的，它帶着燃燒產物通過一個無水氯化鈣管以吸收形成的水份，然後又通過一個裝有氫氧化鉀溶液的玻璃泡以吸收二氧化碳。在分析之前，各吸收器分別稱重，然後裝置。樣品是在一小瓷的或鉑制的船中稱重，在加熱之前，用一根鐵絲將小船鉤住，放入到燃燒管的後部。在放入樣品之前，將燃燒管的前部裝滿了氧化銅絲，先加熱到紅熱。當船放入後，將燃燒管後部下面的燈逐個點着，最後將整個燃燒管燒到暗紅熱。在足夠的時間內，將氧氣通過紅熱的燃燒管帶動燃燒產物進入吸收行列(absorption train)中。

燃燒終了後，將吸收管稱重；氯化鈣管增加的重量就是生成的水的重量，氫氧化鉀泡增加的重量則是二氧化碳的重量。從水中氫的比率和二氧化碳中碳的比率，就可以計算百分成分，使用原子量 $\text{H}=1.008$ 和 $\text{C}=12.01$ ，

$$\text{氫的重量} = \text{水的重量} \times \frac{2.016(\text{H}_2)}{18.016(\text{H}_2\text{O})}$$

$$\% \text{H} = \frac{\text{氫的重量}}{\text{試樣的重量}} \times 100$$

$$\text{碳的重量} = \text{二氧化碳的重量} \times \frac{12.01(\text{C})}{44.01(\text{CO}_2)}$$

$$\% \text{C} = \frac{\text{碳的重量}}{\text{試樣的重量}} \times 100$$

如果碳和氫的百分數相加不達到 100，又沒有試出有其他元素，其差數就是氧的百分數。

要用經驗式的形式來說明分析的結果，第一步是用各元素的原子量來除它的百分數；其次是用一組中最小的數值來除所得的各數值，這樣就得到了原子比率。乙醇的理想分析是 52.14% C 和 13.13% H，從這兩數值的差數得到氧的含量是 34.73%。然後計算如下：

	百分數		原子量			原子比率
C	52.14	÷	12.01	=	4.3	2
H	13.13	÷	1.008	=	13.03	6
O	34.73	÷	16	=	2.17	1
					$\times \frac{1}{2.17}$	
						$\left\{ \begin{array}{l} 2 \\ 6 \\ 1 \end{array} \right.$

對於每一個氧原子，乙醇含有兩個碳原子和六個氫原子。一個分子所含最少的一種原子的數目，以乙醇而言就是氧，不能小於一，但可以是二或更多。僅從分析數據來看，乙醇可以是 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 或 $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{O}_2$ 或 $(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_n$ ，其中 n 是任何一個整數，因為這些化學式都有相同的百分成分。知道了化

① 約斯托斯·馮·李比希(Justus von Liebig), 1803-73; 生于德國 Darmstadt; Giessen, Munich; Ber., 23, 785 (1890).

化合物的分子量，就可以在不同的可能性之間进行选定；甚至一个被認為只是粗略的近似試驗数值就可能滿足这个目的。因此， C_2H_6O 这个單位的分子量(削成整数)是 46, 那就要在 46, 92, 138 等数值間作一选择。分子量的誤差不超过 20%, 数值在 37 到 55 范围內就够了。一个气体或一个易于气化的物質的分子量可以用蒸汽密度法測定，就是把一測定了体积的某气态物質称重，然后計算在标准状况(N. P. T.)下占据 22.4 公升体积的克数。应用于固体化合物的分子量測定方法所利用的事实是：一个溶解的物質会增高一个溶剂的沸点或降低它的冻点，其程度(数值)是直接取决于溶解分子与全部分子的比例。这些沸点升高法和冻点降低法可以广泛应用，而且很精确。有机化学家往往使用一个快速近似的冻点降低法[拉斯特 (Rast)]，此法使用固体的樟脑为溶剂，只需要用数毫克的混合物和一只普通的溫度計就可以进行熔点降低的測定。这个方法的成功是由于少量的一种溶解物質就可以大大地降低樟脑的熔点或冻点。圖 1.1 中列出的是一种可以給出一定准确結果的快速沸点升高法。

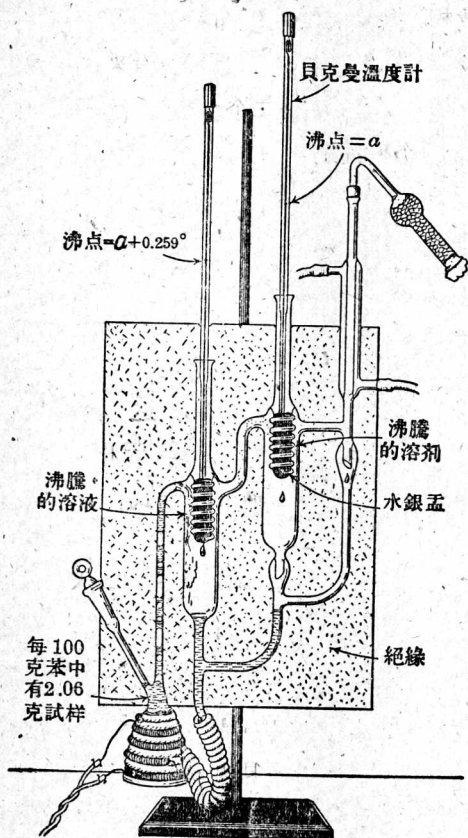


圖 1.1—不揮發性固体分子量的沸点升高法的測定

这个測定是以直接測量某一物質的苯溶液和純苯的沸点的差数来进行的[斯維托斯拉夫斯基(Swietoslawski)仪器]。

$$\text{分子量} = \frac{\text{試样的重量} \times 1000 \times k}{\text{溶剂的重量} \times \Delta t}$$

其中常数 k 是一克分子的物質溶于 1000 克溶剂中所产生沸点升高的数值(苯, $k = 2.53^\circ$), Δt 是观察的沸点升高的数值。

的分子式, 計算出碳和氢的理論百分数, 然后看这些数值是如何地接近于实验測定的数值。作为说明的一个实例是取材于李比希在 1838 年所作的一系列的分析, 并由他在当时所接受的原子量的基础上, 加以了解。由于在实验的和理論的百分数計算中用的是同一数值, 早年原子量的不准确度并没有严重地影响結果, 李比希往往获得后来經得起時間考驗的化学式。在下面的实例中, 这些結果是在近代的原子量基础上重新計算出来的。李比希用 0.533 克五倍子酸試样燃燒产生 0.969 克二氧化碳和 0.172 克水, 百分成分和碳、氢、氧比率的計算如下:

	百分数		原子量			原子比率
C	49.61	÷	12.01	=	4.13	$\frac{1}{2.92} = \begin{cases} 1.41 \\ 1.22 \\ 1 \end{cases}$
H	3.61	÷	1.008	=	3.58	
O	46.78	÷	16	=	2.92	

这个结果指出,对于每一个氧原子,该化合物含有约 1.4 个碳原子和 1.2 个氢原子。假如存在着两个氧原子,则应有 2.4 个氢原子,但这个数值与整数相差太远,可以不加考虑。用 3 和 5 乘原子比率,得到的数值却与整数相差不远,这就是 $C_{4.2}H_{3.7}O_2$ 和 $C_{7.1}H_{6.1}O_5$ 。因此,看来这个化合物可能是 $C_4H_4O_3$ 或 $C_7H_6O_5$,或是这两个化学式之一的高倍数。虽然第二个化学式似乎比第一个化学式更为合适,但可以将碳和氢的实验测定数值与这两个可能化学式的计算数值比较,来作出决定:

	%C	%H
实验值	49.61	3.61
$C_4H_4O_3$ 的计算值	48.01	4.03
$C_7H_6O_5$ 的计算值	49.42	3.56

氢的实验百分数与第一个化学式的计算值相当符合,但碳的数值却高出 1.6%,这个差数是远大于约 0.3—0.4% 的实验误差。然而分析数值与 $C_7H_6O_5$ 的计算值却符合得很好,因此,对于五倍子酸,这个最低的化学式是正确的。李比希是这样地解释分析结果,他的化学式在后来的工作中得到了证实。

由于碳和氧的价数都是双数,只含有 C、H 和 O 的化合物,以及碳氢化合物,一定含有双数的氢原子。因此,象 C_6H_{11} 或 $C_7H_7O_5$ 这些化学式立刻可以看出是不合理的。

李比希以那时比较粗糙的试验室设备和分析天平,能够得到非常准确的结果,是要归功于他的操作技巧和他使用足够大量的试样(0.5—0.9 克)来抵消偶然误差。在其后的百年期间,仪器在轻便精巧上的改进使试样用量可以减少到 100—120 毫克,而仍旧保持有足够的准确度。虽然这在大量供应的物料,如糖、醋酸或酒精来说似乎是一微小的量,可是已经遇到许多来自自然界和合成方面很有意思的有机化合物,对这些化合物来说,至少在最初时,还只能得到很小的量。例如,布特南德(Butenandt)在 1931 年发现一种雄性激素,雄激素酮,是处理 15,000 公升尿的结果,总共得到了 15 毫克生理上有活力的物质。假如要是没有一个改进的李比希分析法,能够用于这样小量物料的分析,这个困难的析离成果,就会毫无意义,且可能不会去进行。这个微量分析程序是奥地利化学家普瑞格^①在 1911 年提出的,他本人的研究经验使他深信一个分析方法,在一次燃烧需用试样的量远超过化学家可能获得的量时,是受着严重的限制。借助特殊的操作技术,一个有技巧的化学家能用不多于 5—10 毫克的物料来进行反应,能够用结晶来提纯产物以供分析,在某些场合甚至能用蒸馏来进行提纯。普瑞格从改善的方面重新研究了当时的分析方法的每一细节。他发现主要的决定性因素在于天平的准确度。于是在普瑞格的领导下,改进设计了一种微量天平,能够以非常的精确度来称量极少量的试样。现在供应的天平,当在空气调节的室中和装置在无振动的台上时,称量能够达到约 1 微克(0.001 毫克,或 0.000001 克)的精确度。借助这一精细的仪器,并重新设计燃烧管,吸收行列以及所有的附件,普瑞格研究出一套微量分析程序,能够准确地测定 3—4 毫克物料试样的碳和氢含量。这个微量方法及时地被公认为

^① 弗利兹·普瑞格(Fritz Pregl), 1869—1930; 生于奥地利的 Laibach; Graz 的哲学博士; Innsbruck, Graz; 1923 年诺贝尔奖金; Ber., 64A, 118(1931)。

近代科学成就之一，普瑞格被授予了諾貝尔奖金；应用此法，布特南德 15 毫克的雄激素酮試样可以够做两个分析、制备一个衍生物，并加以分析。分析的结果，結合了敏銳的观察与推断，在 1932 年就这个激素的化学本性作了初步假定，这个假定証明是正确的

往往可以使用一种折衷的方法，它需要較低的精細裝置的費用，却采用普瑞格提出的几个改进的优点，这就是半微量分析法。用称重 10 到 50 毫克的試样測定碳和氢，可以达到足够的精确度。一套典型的仪器装备如图 1.2 所示。

氮的測定——在有机化合物中，最广泛使用的測定氮的方法是杜馬^①在 1830 年提出的。將試样与磨細的氧化銅混合后放入一个装有粗粒氧化銅的玻管中。將二氧化碳气流通过玻管，直至所有的空气被取代后，慢慢加热使达到紅热，此时試样被氧化銅氧化为二氧化碳、水和元素氮，并含有氮的氧化物。用一緩慢的二氧化碳气流带动这些气体产物，经过一卷放在玻管末端、烧热的銅網，使任何氮的氧化物还原为氮。流出的气体通入到一个倒装着的、有刻度的玻管的底部。玻管内装满了氢氧化鉀溶液，以吸收二氧化碳。用一个平液球管調节管内压力和大气压相等时，即可量出剩余的氮的体积。

由于在典型的有机化合物中，氮是三价，含碳、氢、氧和一个氮原子的化合物經常有單数氢原子；如果有两原子氮存在时，氢原子的数目就是双数了。

第二个分析方法是 1883 年由克耶尔达^②提出的。將試样与濃硫酸共同蒸煮，往往还外加一种氧化剂(KMnO_4 , HClO_4)，来分解該物質，使氮轉化为硫酸銨。將溶液稀釋，加入过量的鹼，然后进行水蒸汽蒸餾，將氨蒸入到一已知量的标准酸溶液中，过量的酸用滴定法測定。克耶尔达法在适用的一般性上，不如杜馬法，但为迅速分析某些类低氮含量的化合物，例如蛋白質，則是有用的。

有机化合物的复杂性——李比希、杜馬、謝福瑞、波列悌爱和卡芳杜、拉比凱(Robiquet)以及同时代的化学家們所分析研究的天然来源的物質主要是些本質复杂的化合物，在这些开創的研究工作中出現的一些問題，只是經后来历代化学家持久延續的研究，才終于获得解决。李比希在 1831 年分析了以下所列的一系列有生理作用的生物鹼：

嗎啡.....	$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}$
辛可宁.....	$\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{ON}_2$
奎宁(金鷄納霜).....	$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$
番木鱉鹼.....	$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_2$
馬錢子鹼.....	$\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{N}_2$

在这一系列中，分子可以由多到 55 个原子所組成，其中多数是不同数目的碳和氢。氧含量由一个改变到四个原子，有一种物質含一个氮原子，其他則含两个氮原子。看不出規律性来。只靠这些化学式很少能显示出关于这些化合物的化学特性或它們对于动物的不同作用的本性。为什么 $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}$ 代表一个能溶于鹼的鹼性化合物，在医藥上的用处是一种强有力的鎮痛剂（減輕疼

① 琴·巴布悌斯特·安德烈·杜馬(Jean Baptiste André Dumas), 1800-84; 生于法国 Alais; 巴黎; Ber., 17, 629 (1884)。

② 約翰·克耶尔达(Johan Kjeldahl), 1849-1900; 生于丹麦; Carlsberg 試驗室, 哥本哈根; Ber., 33, 3881(1900)。

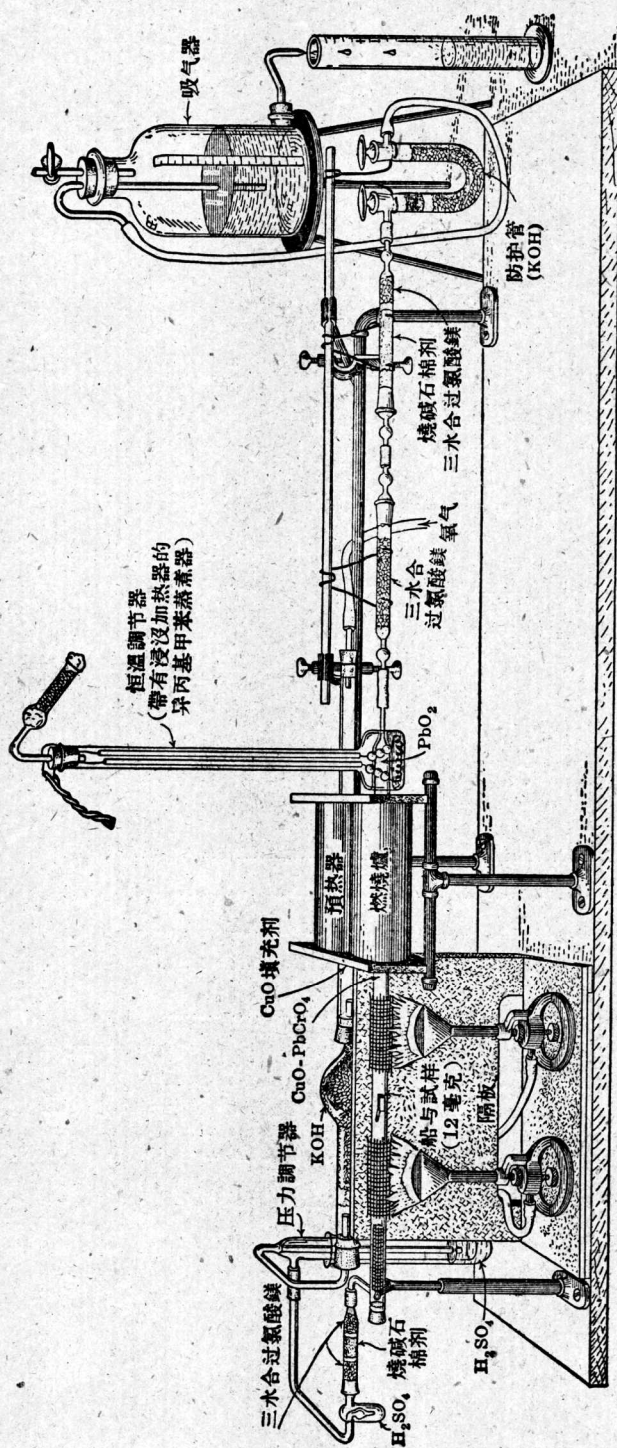


圖 1.2—碳和氫的半微量測定

来自低压钢管的氧气先通过一个预热器，以燃烧掉任何少量的有机物，然后通过一盛有固体氢氧化钾的大管，以吸收水汽和二氧化碳，和一小套吸收行列来控制该气体使与将来从吸收行列放出时处于完全相同的状况。这个吸收行列的第一个管中装有固体的三水合过氯酸鎂 (英文通称 Dehydrite) 以吸收水，第二个管装有烧碱石棉剂 (氢氧化钠石棉，英文通称 Ascarite) 以吸收二氧化碳，在尾部有一段三水合过氯酸鎂，以维持出去的气体与进入时的情况相同。在稍高的压力下，把氧送入燃烧管，然后用吸气器，在适当调节的速率下，抽过系统。燃烧管和预热器是用串连的电阻加热的。在燃烧管中加热的一段燃烧管大部分装着氧化铜，但在其出口的一端含有一节重铬酸铅，以化合并保留下硫的氧化物。燃烧管的末端含有过氧化铅，来与氮的氧化物化合；这个试剂必须保持在一个与燃烧管不同的、确定的温度，这是用一个装有一种适当沸点的液体 (昇丙基甲苯， $C_{10}H_{14}$) 的蒸餾器来保持的。在燃烧管的末端加进銀絲或銀毛，以保留卤素。