

高等学校教学用书

有机化学

YOUJI HUAXUE

上册

邢其毅编

(修订本)

人民教育出版社

高等学校教学用书



有 机 化

YOUJI HUAXUE

上 册

邢其毅 编

(修訂本)

人民教育出版社

本书系根据編者在北京大学化学系編写的讲义加以扩充,并重新編写。这次再版时,又作了修改。本书可以作为综合性大学及高等师范学校化学系各专业的教材。

全书共二十三章,分上、下两册出版。內容除精論外分为鏈状化合物、碳环化合物(包括芳香环及脂环化合物)及杂环化合物三部。重要的天然产物及工业产品均在有关的章节內介紹,不分章討論。关于已成熟的理論及重要的发展,如构象、多肽、环庚三烯醇酮等均編入书內。

有 机 化 学

上 册

(修訂本)

邢其毅編

北京市书刊出版业营业許可証出字第2号

人民教育出版社出版(北京景山东街)

上海大东集成联合印刷厂印装

新华书店上海发行所发行

各地新华书店經售

統一书号13010·347 开本787×1092 1/16 印張21 3/8 插頁1
字數463,000 印數47,501—52,500 定价(6)¥1.80

1967年12月第1版

1961年7月修訂第2版 1961年11月上海第10次印刷

序

这本书的前身是作者在北京大学化学系使用的一份讲义。中間經過几次的修改，并曾由北京大学作为对外的交流讲义分送过各高等学校，最后，作者把原来的讲义加以扩充并重新編写，成为現在这本书的形式。

本书的主要内容是根据一般綜合大学有机化学教学大綱編写的。但作为一本近代的教学用书，必需照顾到它的完整性。因此，某些未包括在“教学大綱”之內而作者觉得特別重要的資料，也編入书內。例如构象的問題，近年来的研究，非常广泛，其对环己烷化学的重要性，正如定向法則之对芳香化合物是差不多的；又如环庚三烯醇酮的化学也有了很系統的发展，已成为一个部門的化学。这些資料是无法把它們省略去的。

下面所提出的几个問題，这几年来，爭执很多，意見极不一致，作者在此处，必須說明他自己对于这些問題的看法，以便讀者易于了解。这些意見可能是不正确的，也許还是錯誤的。希望讀者討論，提出意見，这样一方面可以作为作者将来修改此书的資料，另一方面也可以提供其他作者的参考。在我国写教学用书的工作才剛剛开始，最近的将来，将会有更多的和本书性质相同的书籍出現，这样才能有比較，有选择，有爭論，从而得到最适合于我們使用的教材。

(一) 名詞的問題：本书使用的名詞，絕大多数是根据科学院的化学名詞草案。但有些个别的，作者觉得不很妥当并且各方面也有同样的意見的，就沒有引用。例如一些象形的古字，如留、罍等，将来在修改草案时，作者建議提出修改，所以在本书內一律沒有采用。太文的字如伯、仲、叔、季等，讀起来既不方便，也不通俗，沒有一級、二級等来得明了，所以也沒有引用。已經用慣的名詞，如蛋白质，原来就很好，作者因此就沒有采用新的阮字。作者认为这些用慣了的名詞，若无太大的毛病时，沒有再改的必要，例如十碳以前的数字都用甲、乙、丙、丁等干支的序数，远远不如数字来得簡單明了，但已經使用了一二十年，改起来就太不方便了。有机化合物是这样一个复杂的体系，不可能希望在短時間之內，建立几条規則，通用无阻，必須在发展的过程中，漸漸淘汰，最后留下来最适用的名詞。例如甲酸的西文名，有时叫作 methanoic acid，但現在絕大多数的文献中还是使用 formic acid。

(二) 电子理論的問題：有些化学家把电子理論看为是事后的一种解釋，并沒有什么預見性；另一种看法是电子理論虽无預見性，但是可以帮助学习，帮助記憶。作者认为有机化学在目前主要地还是一門实验的科学，但电子理論对于有机化学的发展，却起了一定的作用。由于它是一門新生的科学，不可求其完美无缺，但照近一二十年来的发展，这个理論已逐漸成为一个体系。目前的一些資料，可能有些与事实不合的地方，甚至于有錯誤的地方，但将来必定在現有的基础上发展成为更为完美的体系。因此，在有关的章节內作者把电子

理論的重要觀念一一介紹。只是一些名詞如超共軛效應, S_{n1} 和 S_{n2} 等有意地省略去了。作者認為這是整個有機化學不可分割的一部分, 沒有把它當作書內的一種裝飾品或幫助記憶的一些方法對待。

(三) 章節長短比例的問題: 拿本書的範圍來說, 個別의 章節, 如蛋白質一章也許是比較多寫了一些, 但是作為一本教科書看, 是希望學生讀過以後, 看出這門科學的一些發展遠景, 作者認為多肽的化學是以後一二十年內的主要研究對象, 也是我們走入生命的科學世紀的一個開端, 因此作者就沒有吝惜這一點篇幅。

本書所採用的一部分圖案和表格, 均分別取自一些參考書內, 因都限於一般性的材料, 所以就未作特別的聲明。

在編講義的初期, 作者的同事李琬和葉秀林兩同志, 曾參加抄寫及整理的工作。科學院有機化學研究所黃鳴龍教授, 北京大學傅鷹, 蔣明謙, 馮新德, 張滂教授對本書的個別章節, 曾提供了許多寶貴的意見。齊植清和張景祥兩同志對搜集一些國內的資料和校對稿樣給了作者莫大的幫助, 作者特在此向他們致以深切的謝意。六年以來, 北京大學化學系上千的學生, 對於原來的講義十分關懷, 提供了許多可貴的意見, 這也是促使作者寫成這本書的一個動力。

邢其毅

1956年10月, 海澱。

第二版序

本书出版后，曾得到一些高等学校教师及其他读者对本书提出的宝贵意见。这次再版时，就根据这些意见进行了修改。由于本书距离编写时间已将近六年，在这段时间内，在我国及国外，有机化学均取得很大的进展，这次修改时，已将一些最重要的成就编写入内。在修改期间，北京大学化学系有机化学教研室一部分同志均给予很大的帮助，并参加了讨论，作者特在此致以谢忱。

著者

1961年春。

上册目录

序.....	6
第二版序.....	8
緒 論.....	1
引言.....	1
碳化合物的特性.....	3
研究有机化合物的过程.....	4
碳原子的立体观念.....	18
键的物理意义.....	19
键的几种性质.....	22
结构式的写法.....	24
有机化合物的分类.....	24
有机结构体系的发展简史.....	26
有机化学的展望.....	28
习题.....	30

第一部 链状化合物或脂肪族化合物

第一章 烃.....	31
I 烷属烃或饱和烃.....	31
烷属烃的同列系和异构现象.....	31
命名法.....	33
烷属烃的制法.....	33
烷属烃的物理性质.....	35
烷属烃的化学反应.....	37
个别的烷烃.....	39
II 不饱和烃.....	40
第一类 烯属烃.....	42
命名.....	42
烯属烃的一般制备法.....	43
烯属烃的物理性质.....	44
烯属烃的化学性质.....	45
乙烯.....	52
石油.....	53
合成汽油.....	57
第二类 炔属烃.....	58
乙炔的结构.....	58
炔的命名.....	59
乙炔及其同系物的制备.....	59
乙炔的物理性质.....	59
乙炔的化学性质.....	60
第三类 双烯属烃.....	62
命名.....	62
双烯的制法.....	62
共轭双键的特殊反应.....	63
双烯的聚合作用.....	66
橡胶.....	66
习题.....	69
第二章 卤代烷.....	71
I 一元取代物.....	71
命名.....	71
一元卤代烷的一般制备法.....	71
卤代烷的物理性质.....	73
卤代烷的化学性质.....	73
个别的卤代烷.....	77
II 多元取代物.....	78
多元卤代烷的一般制备方法.....	78
多元卤代烷的一般性质.....	79
个别的多元卤代烷.....	80
III 氟化物.....	81
氟代烷的一般性质.....	82
二氟二氯甲烷.....	82
习题.....	82
第三章 醇.....	83
I 饱和一元醇.....	83
命名和分类.....	83
一元醇的一般制备法.....	84
高级醇的工业制备法.....	85
一元醇的物理性质.....	86
一元醇的化学性质.....	87
个别的醇.....	91
II 二元醇.....	95
命名.....	95
个别的二元醇.....	95

III 多元醇.....100	其他的多元醇.....102
甘油.....100	习题.....109
第四章 醚104	
命名.....104	醚的化学性质.....105
醚的一般制备法.....104	个别的醚.....107
醚的物理性质.....105	习题.....109
第五章 醛及酮110	
I 一元醛及酮.....110	个别的醛和酮.....125
命名法.....110	II 多元醛和酮.....128
醛和酮的制备.....111	二醛.....128
醛和酮的物理性质.....113	二酮.....120
醛和酮的化学性质.....114	习题.....133
第六章 羧酸(脂肪酸)135	
I 一元饱和羧酸.....135	(丙) 酸酐.....152
命名.....135	酸酐的制备.....153
脂肪酸的物理性质.....136	酸酐的化学性质.....154
羧酸的一般制法.....137	烯酮.....154
羧酸的结构.....138	(丁) 酰胺.....155
羧酸的化学性质.....139	酰胺的制备.....156
个别的酸.....141	酰胺的性质及反应.....156
II 羧酸的衍生物.....144	个别的酰胺.....158
(甲) 羧酸酯.....144	III 饱和二元羧酸.....158
酯的一般制备法.....145	命名.....159
酯的化学性质.....148	饱和二元羧酸的制备方法.....159
个别的酯.....150	饱和二元羧酸的性质.....160
(乙) 酰卤.....150	个别的二元酸.....167
酰卤的制备方法.....150	碳酸及二氧化碳.....167
酰卤的反应及性质.....151	习题.....173
个别的酰卤.....152	
第七章 醛酸与酮酸175	
乙醛酸.....175	乙酰乙酸乙酯.....176
丙酮酸.....175	γ-酮戊酸.....182
乙酰乙酸或 β- 羧基丁酸.....176	习题.....183
第八章 脂肪族含氮化合物184	
I 硝基化合物.....184	胺的制备方法.....188
硝基化合物的制备.....184	胺的性质.....191
硝基化合物的性质.....185	个别的胺.....196
个别的硝基化合物.....187	III 腈化物.....196
II 胺.....187	IV 脂肪族重氮化合物.....202
命名.....188	习题.....205
第九章 脂肪族含硫化合物206	
硫醇.....206	磺酸.....210
硫醚或硫代烷.....208	习题.....211
碳酸的含硫衍生物.....209	
第十章 元素有机化合物212	
有机锌化合物.....212	有机镁化合物.....213

有机锂化合物.....	217	有机砷化合物.....	221
有机硼化合物.....	217	有机硅化合物.....	222
有机铝化合物.....	218	有机铁化合物.....	222
有机铅化合物.....	219	习题.....	225
有机磷化合物.....	220		
第十一章 不饱和烃的衍生物	226		
I 不饱和卤代物.....	226	个别的不饱和醛和酮.....	232
不饱和卤代物的制备.....	226	IV 不饱和酸.....	234
不饱和卤代物的性质.....	227	不饱和酸的命名.....	234
个别的不饱和卤代物.....	227	不饱和酸的一般制备法.....	235
II 不饱和醇.....	228	不饱和酸的一般性质.....	235
乙烯醇.....	228	个别的不饱和酸.....	236
乙酸乙烯酯.....	228	不饱和二元酸.....	241
丙烯醇.....	228	油脂和蜡.....	243
丙炔醇.....	229	蜡.....	246
牻牛儿苗醇和植物醇.....	229	肥皂.....	247
III 不饱和醛和酮.....	230	合成去污剂.....	247
不饱和醛和酮的命名.....	230	磷脂.....	248
不饱和醛和酮的制备.....	230	习题.....	249
不饱和醛和酮的一般反应.....	231		
第十二章 取代羧酸	250		
I 卤代酸.....	250	外消旋混合物的分离或拆分.....	266
命名.....	250	空间的重排及消旋化.....	267
卤代酸的制备.....	250	不对称的合成.....	272
卤代酸的性质.....	251	其他原子的立体化学.....	273
个别的卤代酸.....	252	不含不对称原子的旋光异构体.....	275
II 羧基酸.....	253	个别的羧基酸.....	277
羧基酸的一般制法.....	253	III 氨基酸和蛋白质.....	279
羧基酸的性质.....	254	氨基酸的制备.....	279
乳酸.....	255	氨基酸的性质.....	280
偏光.....	255	蛋白质及氨基酸.....	282
比旋光度.....	257	蛋白质的分解和氨基酸.....	283
酒石酸的旋光异构体.....	257	蛋白质的结构及多肽.....	286
范霍夫及勒贝尔对分子的立体概念.....	259	肽键和蛋白质的关系.....	292
对称因素.....	262	蛋白质的分子量.....	292
旋光异构体的表示方法.....	263	蛋白质的颜色反应.....	293
含有两个相同的不对称碳原子的分子.....	263	蛋白质的性质.....	293
空间构型.....	264	酵素和病毒.....	294
综合制成的不对称分子.....	266	习题.....	297
第十三章 醛醇、酮醇及碳水化合物	299		
羧基乙醛.....	299	糖的合成.....	318
甘油醛.....	299	单糖的鉴定.....	320
二羧丙酮.....	299	重要的单糖, 氨基糖及维生素C.....	320
碳水化合物.....	300	单糖的发酵.....	322
碳水化合物的分类.....	300	配糖物.....	324
单糖.....	301	低聚糖.....	324
糖的构型.....	308	多糖.....	328
糖的环状结构.....	313	习题.....	333

緒 論

引言

有机化学的研究对象是有机物质。什么是有机物质呢？我們可以从有机化学的发展史中来認識这个問題。

和其他科学一样,有机化学是随着社会生产力的发展而发展起来的。正如毛主席在“实践論”中說的:“馬克思主义者认为人类的生产活动是最基本的实践活动,是决定其他一切活动的东西。人的認識,主要地依赖于物质的生产活动,逐渐地了解自然的現象、自然的性质、自然的規律性、人和自然的关系;……。一切这些知識,离开生产活动是不能得到的。”在古代,人們为了从动物和植物的机体中取得食物,药材,染料等,就逐渐学会了把天然产物进行加工,制成品质較好和实用的材料,逐渐丰富了有机化学知識。例如在有史以前,即知制酒和制醋。由甘蔗制糖,是古代人类所取得的較純的有机物之一。中国比欧洲要早,在两千多年前,对于有机物的加工及制造已具有相当系統的知識。如周礼上所記載的,周时已設专官“染人”“醴人”等专管理染色、制酒和制醋的工作。周昭王时已知用胶。汉时发明制紙,这是对人类文明的一个重大貢獻。据今日的考据,制紙术在唐时才通过阿拉伯傳入欧洲的。我国古代的医药学家广泛地調查动植物的生理效能,在神农本草經內即載有 365 种重要药物。其中大部分是动植物界的物质。神农本草經至迟系在汉末时代的书籍,因此这是世界上最早的一部药典。由于对于有机物加工,我們发展了許多提炼及精制的方法,在公元 770—780 年間,已見到关于燒酒的記載,因此推想我們掌握蒸餾手段,恐怕比欧洲要早 100 多年。

有机化学的发展同样地受着社会制度的影响。在中世紀阶段,由于受着封建制度的影响,生产力发展很緩慢,同时封建統治者对当时的科学技术工作者不仅不加支持,而且尽力摧殘,因此在一个很长时期內,有机化学发展是很緩慢的。直到十六世紀以后,在欧洲資本主义开始代替了封建主义,生产力有了提高,化学的发展才进入了新的阶段。而我国在近百年来落后了,也是由于受着封建主义、帝国主义及官僚資本主义的压迫所致。直到 1949 年偉大的中国人民革命取得胜利以后,我們的有机化学才能够以飞跃的速度向前发展。

十七世紀后半期,化学工作者把自然界中所有的物质,按照它們的来源分为三大类:即矿物物质、动物物质和植物物质。后来发现,有些物质在动物和植物中都能存在,于是动物物质和植物物质之間的界限开始消除,而把所有存在于生物界的物质統称为有机物质。自非生物所得的物质,則称为无机物质。

人类使用有机物质虽已有很长的历史,但純的有机物质的取得,却是一桩比較近代的事情。由于生产发展,提炼方法不断改进,到十八世紀末期才开始由动植物內取得一系列純的

有机物质。如 1773 年首次由尿中取得尿素(罗勒 Rouelle)。由 1769 年起始席勒(Scheele)取得許多有机酸,如他从葡萄汁內取得酒石酸;檸檬汁內取得檸檬酸;由尿內取得尿酸;酸牛乳內取得乳酸。1805 年由鴉片內取得第一个生物硷嗎啡(賽士那尔 Sertürner)。

有机化学理論的发展是在唯物主义和唯心主义斗争中成长的。当时人們虽已提取了不少純的有机物质,但关于它的成分問題却完全沒有搞清楚。这是由于一种錯誤的燃素学說統治了当时的化学界,因此阻碍了化学的发展。只是在建立了正确的燃燒理論,推翻了燃素学說后,我們才对物质的組成有了正确的認識。燃燒并不是由于物质中含有一种不可捉摸的燃素的緣故,而是物质在燃燒时和空气中另一物质——氧結合。拉瓦錫(Lavoisier)首次分析了有机化合物,它們和矿物质不同,在燃燒后主要产物只是水和二氧化碳,因此証明其中含有碳和氫。有时在沒有空气存在下进行燃燒,而产物也是水及二氧化碳,因此有机物本身中除含碳氫外还含有氧。有些有机物质在燃燒后还产生氮,所以那时认为大部分的有机化合物的組成是碳、氫、氧、氮等。

有机物除在組份上和无机物不同外,它們的性质也与无机物不同。例如有机物比較不穩定,加热后即行分解,容易燃燒。这正与矿物和动植物一般性质的区别相象。根据这些現象,当时化学家把有机物和无机物絕然的划分开。特别是当时的著名化学家柏尔蔡留斯(Berzelius)首先引用了有机化学这个名字(1806 年)以別于其他矿物质的化学,即无机化学。同时又因为当时有机物质都是从生物中得来的,并沒有人能够在实验室内制出,柏尔蔡留斯认为有机物只能在生物的細胞中受了一种“生活力”的力量才能产生。这种力量是人力所不能为,因此人工合成有机物是不可能的。这种“生活力”的观念显然是唯心主义的,它是为当时統治阶级所支持的。这种观念,长期地阻碍了有机化学的发展,使人們认为有机物是神秘莫测的,放弃了用人工去合成任何有机物的企图。虽然在 1828 年,浮勒(Wöhler)明明地証明了可以不借助于“生活力”,同样地人工合成了有机物,他蒸发氰酸铵的溶液,結果得到了和从尿中取得的尿素完全相同的物质。这样重要的发现,并未馬上得到柏尔蔡留斯及当时一些化学家的承认。而是通过了合成更多的有机化合物如 1845 年柯尔柏(Kolbe)合成了醋酸,1854 年别泰罗(Berthelot)合成了油脂类的物质,1861 年布特列洛夫(Бутлеров)人工合成了糖类物质,“生活力”学說到十九世紀中叶时才基本破产。

有机合成的成就和发展,进一步証明了辯証唯物主义的正确性。有机合成的实现,說明了有机物质的生成并不需要什么“生活力”,完全可以由人工方法来进行,問題在于如何去发现并掌握自然界的客观規律,及創造能够使有机合成实现的条件。

有机合成的迅速发展积累了大量的实验材料。人們愈来愈清楚地知道,在无机物与有机物之間并沒有一絕然的界限。但是由于有机物有一些共同的性质和无机物有不同之处,因此有机物这一名称还一直保持到現在。

严格地讲,所有的有机化合物都含碳,多数的含氫,其次是氧、氮、卤素、硫、磷等,因此有机化学是研究碳化合物的化学(格美林 Gmelin 1848 年),換言之,有机化学是化学里的一章,在这一章里,主要研究碳化合物。既然如此,为什么还要把有机化合物与无机化合物分

为两个学科来研究呢？主要原因是由于碳化物比无机化合物的数目多得多，同时具有一些和无机物不同的性质。

碳化合物的特性

碳原子在周期表的第一周期第四族里，恰在电负性极强的（卤族）和电负性极弱的（碱金属）元素之间，这个地位决定了碳原子及其化合物的一些特殊性质。一般地讲，碳化合物具有以下的特点：

（一）容易燃烧：除少数之外，一般的有机化合物都容易燃烧，假若分子中只含碳和氢，并不含其他元素时，最终的产物是二氧化碳和水。我们常利用这个性质来区别有机物质和无机物质。把样品放在一小块白金片上，慢慢在火焰上加热，假若是有机物的话，立刻着火或碳化变黑，最终完全烧掉，白金片上不遗留残余物。大多数的无机物质则不能着火，也不能烧尽。

（二）熔点低：与无机物质相反，有机化合物在室温常为气体、液体或低熔点的固体。多数的无机物的结晶体是由离子排列成的。正负离子之间以静电相吸引，若要把这样的排列破坏，则需要多量的能量，因此一般熔点就表现得较高，很多的有机物质分子间的排列，是决定于微弱的范德瓦耳（van der Waal）的吸引力，所以熔点一般也就较低。多数的纯有机物质有一定的熔点，因此在鉴别有机物质时，熔点是一个非常重要的物理常数。但在实验室中，却很少利用这个性质来鉴别无机物质。也有一些个别的有机物质达到一定的温度时，即行分解，并无一定的熔点。

（三）难溶于水：水是一种介电常数很大（极性很强）的液体，所以它对于极性很强的物质就容易溶解，而有机物质一般极性较弱，或者是完全无极性，所以很多的都不易溶于极性很强的水里。溶解是一个很复杂的过程，此处不能详细地讨论，我们现在暂时只记着这样一个规律：就是“相似的溶解相似的”，有机物质既然极性很弱也就应当溶解在苯、乙醚等极性很弱的溶剂里。

（四）反应速度比较缓慢：我们都知道，银盐溶液遇见无机卤化物的溶液时即刻发生卤化银沉淀，这个反应速度非常迅速，几无法测量，原因是在溶液里负的卤离子和正的银离子相遇时即刻形成不易溶解的卤化银。有机化合物的反应则不然，多数的反应都需要一个相当长的时间，有的也相当快，有的则需要几十小时或几十天才能完成，因此为了加速有机反应，时常利用催化剂、光或提高温度。一般地讲，温度每增加 10° ，反应速度快一倍至两倍。最常用的一种催化剂就是氢离子，很可能反应物因受了氢离子的影响，而形成暂时的中间离子，从而使反应易于进行。

（五）有机反应进行时，常有副反应伴随发生：有机物的分子是由较多的原子结合而成的一个复杂的分子，所以当和另外一个试剂发生反应时，可能分子的各部都受影响。也就是说当反应时，并不限定在分子某一定的地方发生反应，所以在反应后，时常产生一系列极难分离的混合物，因此主要反应的产量大大地减低。既然有机反应并不是按照某一个反应式定量地进行，这和一般的无机离子反应不同，往往达到 60—70% 的理论产量时，已算是比较

满意的反应。

研究有机化合物的过程

(一) 提纯：在研究任何一种化合物以前，必须要保证该化合物是纯净的物质。在上面已经提到，有机反应极为复杂，常有許多副产物或焦油状的物质和产品夹杂在一起，因此必须使用各种方法把这些杂质除去。提纯有机化合物的方法很多，此处不能详细讨论，必要时可参看有机化学实验书籍。最常用及最有效的方法有下列几种：

(1) 结晶：固体的有机化合物若含有杂质时，可利用它和这些杂质在某一溶剂内的溶解度不同，把它和杂质分开。溶剂的选择是十分重要的，通常所用的溶剂须对被提纯的有机化合物在较高温度时溶解度很大，在低温度时溶解度很小，同时这个溶剂也必须对杂质的溶解度很大。这样就可以把要进行提纯的化合物溶解在少量的热的溶剂中，使成为一个饱和溶液；等冷时，结晶就慢慢地析出。经过几次的结晶后，即可得到纯的化合物。把结晶过滤以后，母液中还含有所要的化合物，因此，将母液浓缩后，又可得出第二批的结晶。

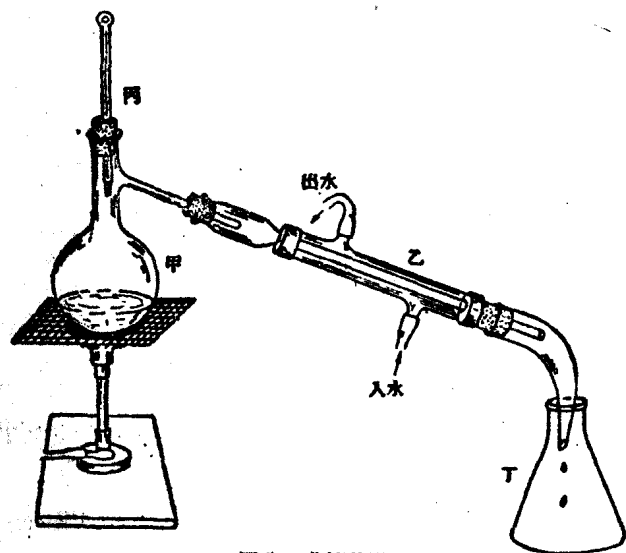


图1. 蒸馏装置。

常用的溶剂是水、乙醇、乙醚或苯等。如果选择不出一种适当的溶剂时，可用混合溶剂进行结晶，如某物质在乙醇中溶解度很大，但在水中的溶解度却很小，这时就可用适当的体积比例的水和乙醇的混合液来代替水或乙醇。

(2) 蒸馏：蒸馏就是把一个物质变为蒸气，然后把蒸气移至别处，使它再冷凝变为液体或固体。

普通的蒸馏是在下列的装置中进行的：

在蒸馏瓶甲中装入要蒸馏的物质，

蒸馏瓶口上装有一个插有温度计的软木塞，蒸馏瓶的侧管和冷凝器乙相连，把蒸馏瓶在石棉网上加热，当液体沸腾时，热的蒸气即从侧管进入冷凝器中，遇冷后，再凝聚为液体，流入收集瓶丁内。用这个方法提纯要注意的一点是这个物质在沸点时必须相当稳定。有许多有机物质，在沸点时，常分解成为其他物质。因此要在减压下进行蒸馏，这样可以使沸点降低很多，普通在10毫米汞柱的压力下，沸点比在大气压力下平均约低100—120°C。近来的高真空蒸馏，可以很容易地达到0.00001毫米，许多高沸点的液体及固体都可以在这种情形下进行蒸馏，这种蒸馏法叫做真空蒸馏法。由表一可以看出沸点与压力的关系。

用蒸馏的方法不但可以把物质和不挥发的杂质分开，并且可以把具有不同沸点的挥发性混合物分开，这叫做分馏法。假若混合物的各个组成物的沸点越近时，则分馏就越困难。这时就必须使用各种分馏柱，分馏柱的种类极多，此处不加叙述，普通在实验室里所用的分

馏柱是一連串的玻璃球柱。当把液体混合物加热使其沸騰时，一方面，由于具有較高蒸气压的液体，它在气相里的成分大于它在液相里的成分。同时，在分馏柱中，高沸点物质的蒸气更容易冷凝成为液体，假若这个蒸气一部分冷凝以后，变为液体，这样继续上升的蒸气中含有更多的較易揮发的成分，在分馏柱內，經過一連串的这种冷凝及蒸发，則最后达到分馏柱頂端并进入冷凝器中的蒸气大部分都是比較容易揮发的物质。若把这样所得到的物质，再行分馏，就可得更純的物质。

表一

物 质	沸 点	
	在大气压下(°C)	在减压下(°C) (12mm)
乙 酸	118.7	19.4
硝 基 苯	205	87.8
苯 胺	182	72.5

用上述的方法提純，究竟到了一种什么程度，才算达到滿意的純度呢？一般地讲，每一个純的有机物，都具一些基本的物理常数，如熔点、沸点、比重及折光率等。但通常在實驗室最常用的，就是測定沸点和熔点。前面已經讲过，有机物的熔点一般的是比无机物低得多，大都在 40—300° 之間，因此利用普通的溫度計即可測定熔点或沸点。純有机物的熔点和沸点都是在一度或两度的界限之內；若有杂质存在时，則沸点有时升高、有时降低，而熔点則一般总是降低，并且界限也变大。有时两种有机物具有相同的熔点，我們可以利用混合熔点法来鉴别这两种物质究竟是否相同，把两种有机物混在一起，測定熔点，若不降低，則表示二者是相同的物质；若熔点比單純的降低，并且熔点的界限也增大，这表示二者是不相同的物质。在精制的过程中，每精制一次，通常熔点总是升高，沸点可高可低，直等到沸点或熔点不再受精制而改变时，就算达到不变的純度。

測定沸点即可在上頁所述的蒸餾装置中进行。当液体沸騰时，溫度計遇到热的蒸气后，水銀柱即行上升。直等到水銀柱停在一定的溫度而不再上升时，这时的溫度就是該物质的沸点。沸点和大气压很有关系，因此在測定沸点时，必需附带观察当时的大气压力。

熔点的測定可在如左图 (图 2) 所示的仪器中进行：甲是一根一端封閉的毛細管，里面装入少量的化合物，然后把它用一滴硫酸浸湿，放在溫度計的水銀球的旁边，由于毛細吸力，使它“粘”在溫度計之上，然后再將溫度計插在装有濃硫酸的长頸瓶丙中。慢慢地加热，当达到一定溫度时，管內的化合物突然熔化，溫度界限至多在两、三度之內。这时的溫度，就是該化合物的熔点。

在測定沸点时，外界的压力必須保持不变，不然即得不到准确的沸点。有些有机物在沸点时分解，即不能进行該物质的沸点測定。固体有机物有时达到一定溫度时，即行分解，放出气体，在这种情形下，測得的溫度代表該化合物的分解点而不是熔点。有时两种或几种液体以某种一定的比例混合时，成为一个所謂的恒沸点混合物，例如，純乙醇的沸点是 78.3°，当 95.57% 的乙醇和 4.43% 的水混合

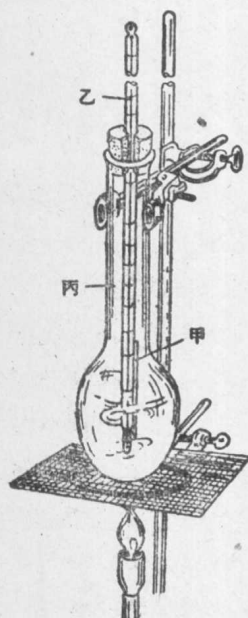


图 2. 熔点測定的装置。

时,即得一种恒沸点混合物,沸点总是 78.15° 。因此遇见这种情形时,则不能利用蒸馏法将这两个化合物分开。

(3) 升华: 固体物质不先熔解变为液体,直接变为蒸气,然后冷凝变为固体,这个过程,叫作升华。当一个固体物质很难溶于任何溶剂,或不能用结晶的方法提纯时,可利用升华的方法。升华一般是在真空下进行。

(4) 色谱分析法: 自然界内常存在一系列的有机物,结构极为近似,沸点及溶解度所差很少,因此用上述的方法很难把它们一一地分开。即由于这个困难,对于许多自然界的产物,无法进行研究。早在1906年,苏联植物学家查尉特(Ивет)利用某一吸附剂对某些相似的有机物的吸附能力的不同,从而把它们一一分开。常用的吸附剂是氧化铝、硅胶、糖粉等。将某种吸附剂装在一个玻璃管内(图3),然后把要进行分离的有机物的溶液慢慢地滴入这个管子,再用一个适当的溶剂冲洗,由于吸附力的不同,最难吸附的在管子的下部或甚至完全不吸附。各种不同的有色物经过冲洗后,即分成几个色带,因此这种分析法又称为色谱分析。把这些色带一一分开,然后再用适当的溶剂一一抽提出来,即得到纯的物质。近来这个方法也可用于分离无色的有机物,若用石英管代替普通的玻璃管,等把物质吸附及冲洗后,在水银灯下照射,各种不同的化合物即发出不同颜色的荧光,按照荧光的不同的区域一一地将化合物分开。

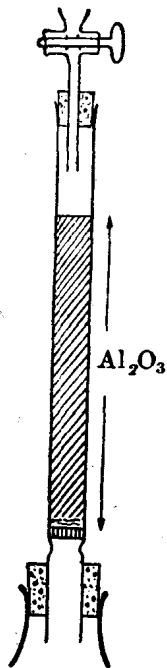


图3. 色谱分析装置。

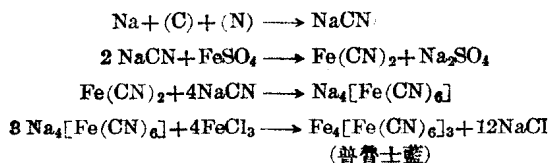
色谱分析法是现在使用得最广泛的一种方法,几乎成为一种专门的学问。我们完全有理由可以说,假若是没有这种方法的发现,复杂有机天然产物的研究,决不会达到今日的成就。

(二) 分析:

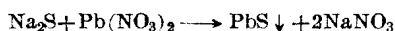
(1) 元素定性分析: 在得到纯的化合物以后,即可进行第二步的工作,就是要测定该化合物中究竟是由何种元素所组成。一般地讲,有机物内所含的元素种类不多,除碳是必要有的元素外,通常有H、O、N、S、Cl、Br、I等。

(i) 碳和氢: 普通含碳的化合物燃烧时,都发生碳化作用而变黑。用少量的有机物放在磁皿里灼烧,若变黑,即证明有碳。也可用少量的有机物和氧化铜粉末一起在试管内加热,氧化铜把有机物氧化成为二氧化碳和水,水内的氢是由有机物质而来,水蒸气遇见无水硫酸铜后,能使后者变成蓝色。把二氧化碳通入氢氧化钡溶液内,即发生白色碳酸钡沉淀。

(ii) 氮: 氮的测定最好是把要测验的有机物和一小块金属钠或钾在一个小试管内灼烧,至红热时为止。在这种情形下,有机物即被分解,分子中的氮和碳与金属钠起反应变为氰化钠,用热水浸出,过滤后,在浸出液内加几滴硫酸亚铁和硫酸铁溶液,然后再加几滴盐酸使溶液酸化,假若样品内含氮很多时,即变成蓝色的普鲁士蓝沉淀;若含氮量很少时,最初只是得出一种绿色的溶液,经久置后,才有少许的普鲁士蓝沉淀下来。测定中所经的各步反应可用下式表示:



(iii) 硫：硫的測定，也可同樣地用鈉把有機物分解，若含有硫時，就變為硫化鈉。用水浸出，在濾液內加幾滴乙酸鉛或硝酸鉛的溶液，即生成黑色的硫化鉛沉淀：



(iv) 鹵素：有機物中的鹵素因大多數都不成為離子狀態存在，所以不能直接用硝酸銀溶液檢驗。分析鹵素時第一步須先把鹵素變為離子的形式，然後再用硝酸銀測定。普通是在樣品的乙醇溶液內加入幾小塊金屬鈉，金屬鈉和乙醇反應，放出新生的氫，後者把有機物的鹵素取代出來，而變為鹵化氫，鹵化氫和乙醇鈉或過量的鈉發生反應，生成鹵化鈉，然後就可用硝酸銀溶液測定了。

在實驗室里，還常用拜爾司坦 (Beilstein) 方法測定鹵素。用一根銅絲在無黃光的火焰上燒紅，然後再把要分析的化合物少許粘在熱的銅絲上，再在火焰內灼燒，假若有鹵素存在時，即發生綠色的火焰，這是由於形成了具有揮發性的鹵化銅的緣故。

(v) 氧及其他元素：有機化合物是否含有氧，現無簡便的方法測定，普通是在定量分析時決定。若樣品中所含有的其他元素的百分數的總和等於 100 時，則表明此化合物中不含氧；若小於 100 時，則氧的百分數就等於 100 減去其他所有元素的百分數總和。有機化合物中有时含有其他的元素如磷、砷及金屬元素等，可以把有機物與一分的硝酸鉀和兩分的碳酸鈉一起灼燒，將其徹底氧化，殘留的無機物質，可以用無機分析化學中的系統定性分析之。許多含金屬的有機化合物，可以直接在白金片上灼燒，余下的灰分用無機定性法測定。

(2) 定量分析：有機物經過提純，並測定它含有何種元素後，還要更進一步地進行這些元素的定量分析。

(i) 碳及氫：有機化合物中的碳和氫的定量分析是按照李比息^① (Liebig, 1831) 的方法進行的，這個方法的原理是將經準確稱量的樣品在一長管里用紅熱的氧化銅氧化，然後將有機化合物經徹底“燃燒”後生成的二氧化碳及水用氧氣流排出到稱准重量的氧化鈣管 (圖 4) 及石灰鹼的吸收器或鉀鹼球管 (圖 5) 里，前者將水吸收，後者吸取二氧化碳。吸收器所增加的重量即代表物質經氧化後所生成的二氧化碳及水的重量，由這些數字即可計算原樣品中所含的碳及氫的百分數。

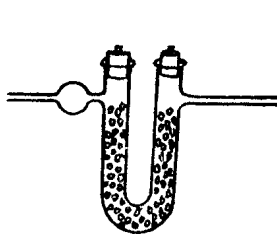


圖 4. 水分吸收器。

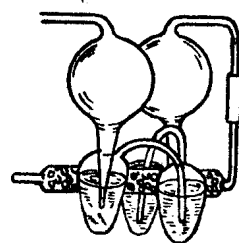


圖 5. 鉀鹼球管。

^① 李比息 (1803—1873)，德國明興 (München) 大學教授。創立了有機化合物中的碳氫的分析法，首次發現異構現象。闡明了尿酸的結構。

燃燒管是由一硬质的玻璃制成(图6),在管的右端装入一短的銅絲网的卷子,然后装入粒状氧化銅,达到如图所示的地位,把氧化銅填紧,再用一个同样的銅絲卷子把氧化銅塞住,管子的左端装入一个盛有經過准确称量的样品的白金的或磁的小舟皿。把管子安置在燃燒炉中(图6)。管的一端和称准的吸收器相連,另一端和氧气筒相連。



图6. 燃燒管。

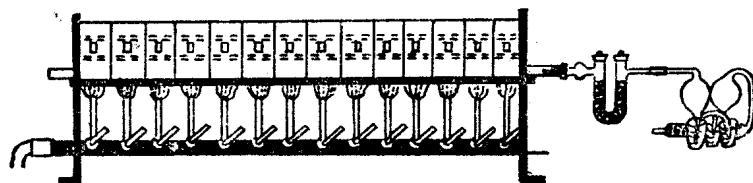


图7. 燃燒炉。

先把氧化銅燒至紅热,同时通入氧气,再把舟皿中的化合物徐徐燒热,舟皿內的有机物受熱后,或者分解或者蒸发到紅热的氧化銅上,即被氧化成水及二氧化碳,为氧气流排至吸收器中,等吸收完毕后,再称吸收器的重量即得二氧化碳及水的重量。

若样品除碳、氢、氧外还含有其他元素时,仪器的装置,主要部分仍如上述,只要在管内,稍加其他的物质,加以更正,即可不影响碳氢的分析結果。例如若样品含氮时,会产生氧化氮被吸收在氢氧化钾里,因此就会影响分析結果,在这种情形下,可在燃燒管中放入还原的銅絲卷子,銅可把氧化氮还原成氮,这样就不能再被吸收,就可得到准确的結果。

有机物經燃燒后,碳和氢的百分数可按照下式計算:

$$\text{CO}_2(44) : \text{C}(12) = \text{称得的二氧化碳的重量} : x$$

$$x = \frac{12}{44} \times \text{称得的二氧化碳的重量}$$

$$\text{碳在原样品中的百分数} = \frac{12 \times 100 \times \text{称得的二氧化碳的重量}}{44 \times \text{原样品的重量}}$$

$$\text{氢的百分数} = \frac{2 \times 100 \times \text{称得水的重量}}{18 \times \text{原样品的重量}}$$

(ii) 氮: 氮的定量是按照杜馬^①(Dumas, 1830)方法进行的。分析的原理是和測定碳氢相同的,也是用氧化銅把有机物彻底“燃燒”。所不同的是整个操作不是在氧气流中,而是在二氧化碳气流中进行的。样品中的氮在这种情形下就变为氮气,被二氧化碳气流排到一个装满氢氧化钾溶液的带有刻度的管子即所謂的量氮計內(图8)。

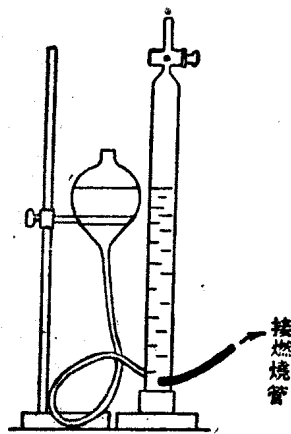


图8. 量氮計。

二氧化碳被氢氧化钾吸收,由氮的体积,即可計算物质中所含的氮量。

定氮所用的燃燒管內一端装有还原的銅卷,卷后装一段粒状氧化銅,然后塞进一个短的

^① 杜馬(1800—1884),著名的法国化学家。取代学說的創始者。建立了有机化合物中氮的定量分析法。