

高等学校教学用书

# 有机化学

上册

邢其毅编

高等教育出版社

54.5  
243  
二

高等学校教学用书



有 机 化 学

上 册

邢其毅 编

高等教育出版社

本書系根据編者在北京大学化学系編写的講义加以扩充,并重新編写。其內容大致符合于高等教育部 1955 年修訂教学大綱的內容。本書可以作为綜合性大学化学系及藥学系的教学用書,也可供医預科及工業学校教学参考之用。

全書共二十三章,分上、下兩册出版。內容除緒論外分为鏈狀化合物、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業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發展,如構象、多胜、环庚三烯醇酮等均編入書內。

## 有 机 化 学

上 册

邢其毅編

高等教育出版社出版 北京琉璃廠 170 号

(北京市書刊出版業營業許可証出字第 054 号)

上海市印刷三廠印刷 新华書店总經售

統一書号 18010·347 开本 787×1092 1/16 印張 21 3/8 插頁 1 字數 463,000 印數 1—6,500  
1957 年 12 月第 1 版 1957 年 12 月上海第 1 次印刷 定价(8) 2.10

## 序 言

這本書的前身是作者在北京大學化學系使用的一份講義。中間經過幾次的修改，並曾由北京大學作為對外的交流講義分送過各高等學校，最後在高教部推動之下，作者把原來的講義加以擴充並重新編寫，成為現在這本書的形式。

本書的主要內容是根據高教部 1955 年修訂的教學大綱編寫的。但作為一本近代的教學用書，必需照顧到它的完整性。因此，某些未包括在“大綱”之內而作者覺得特別重要的資料，也編入書內。例如構象的問題，近年來的研究，非常廣泛。其對環己烷化學的重要性，正如定向法則之對芳香化合物是差不多的；又如環庚三烯醇酮的化學也有了很系統的發展，已成為一個部門的化學。這些資料是無法把它們省略去的。

下面所提出的幾個問題，這幾年來，爭執很多，意見極不一致，作者在此處，必須說明他自己對於這些問題的看法，以便讀者易於了解。這些意見可能是不正確的，也許還是錯誤的。希望讀者討論，提出意見，這樣一方面可以作為作者將來修改此書的資料，另一方面也可以提供其他作者的參考。在我國寫教學用書的工作才剛剛開始，最近的將來，將會有更多的和本書性質相同的書籍出現，這樣才能有比較，有選擇，有爭論，從而得到最適合於我們目前使用的教材。

(一) 名詞的問題：本書使用的名詞，絕大多數是根據科學院的化學名詞草案。但有些個別的，作者覺得不很妥當並且各方面也有同樣的意見的，就沒有引用。例如一些像形的古字，如苗、器，將來在修改草案時，作者建議提出修改，所以在本書內一律沒有採用。太文的字如伯、仲、叔、季等，讀起來既不方便，也不通俗，沒有一級、二級等來得明了，所以也沒有引用。已經用慣的名詞，如蛋白質，原來就很好，作者因此就沒有採用新的斃字。作者認為這些用慣了的名詞，若無太大的毛病時，沒有再改的必要，例如十碳以前的數字都用甲、乙、丙、丁等干支的序數，遠遠不如數字來得簡單明了，但已經使用了一二十年，改起來就太不方便了。有機化合物是這樣一個複雜的體系，不可能希望在短時間之內，建立幾條規則，通用無阻，必須在發展的过程中，漸漸淘汰，最後留下來最適用的名詞。例如甲酸的西文名，有時叫作 methanoic acid，但現在絕大多數的文獻中還是使用 formic acid。

(二) 電子理論的問題：有些化學家把電子理論看為是事後的一種解釋，並沒有什麼預見性；另一種看法是電子理論雖無預見性，但是可以幫助學習，幫助記憶。作者認為有機化學在目前主要地還是一門實驗的科學，但電子理論對於有機化學的發展，却起了一定的作用。由於它是一門新生的科學，不可求其完美無缺，但照近一二十年來的發展，這個理論已逐漸成為一個體系。目前的一些資料，可能有些與事實不合的地方，甚至於有錯誤的地方，但將來必定在現有的基礎上發展成為更為完美的體系。因此，在有關的章節內作者把電子

理論的重要觀念一一介紹。只是一些名詞如超共軛效應,  $Sn_1$  和  $Sn_2$  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, 個別的章節, 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, 作者認為多勝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。

(四) 發現的先后問題: 有些發現, 是由一個以上的人完成的, 特別是有許多反應是由兩個或兩個以上的人名來命名的, 名字的排列先后, 極不一致。作者儘可能把查得到的, 按發現的先后排列。如 Кижнер-Wolff 反應, 很多書上把 Wolff 寫在前頭, 那是不對的。又如某一研究者在某一發現後只補充了一些材料, 而對原來的方方法並未作基本的改變, 作者認為不能把他看為是一個發現者, 因此 Friedel-Crafts 反應不應叫作 Friedel-Crafts-Густавсон 反應。

作者認為在有機化學歷史發展上起決定性作用的一些研究者, 在書內均作了簡單的介紹。例如 Grignard 和 Реформатский 都研究了金屬有機化合物, 但以這二者所起的作用來說, 前者要重要得多, 所以對后者就沒有加以介紹。

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。

# 上册目錄

緒論.....	1	結構式的寫法.....	24
引言.....	1	有机化合物的分类.....	24
碳化合物的特性.....	2	有机結構体系的發展簡史.....	25
研究有机化合物的过程.....	3	有机化学的展望.....	28
碳原子的立体观念.....	17	習題.....	30
鍵的物理意义.....	19		
鍵的几种类型.....	22		

## 第一部 鏈狀化合物或脂肪族化合物

第一章 烷.....	31		
------------	----	--	--

I 烷屬烴或飽和烴.....	31	合成汽油.....	57
烷屬烴的同列系和異構現象.....	31	第二类 炔屬烴.....	58
命名法.....	32	乙炔的結構.....	58
烷屬烴的制法.....	33	炔的命名.....	59
物理性質.....	35	乙炔及其同系物的制备.....	59
化学反应.....	37	物理性質.....	59
个别烷烴.....	39	化学性質.....	60
II 不飽和烴.....	40	第三类 双烯屬烴.....	62
第一类 烯屬烴.....	40	命名.....	62
命名.....	42	双烯的制法.....	62
一般的制备法.....	43	共轭双鍵的特殊反应.....	63
物理性質.....	44	双烯的聚合作用.....	66
化学性質.....	45	橡膠.....	66
乙烯.....	52	習題.....	70
石油.....	53		

第二章 鹵代烷.....	71		
--------------	----	--	--

I 一元取代物.....	71	一般的制备方法.....	78
命名.....	71	一般性質.....	79
一般制备法.....	71	个别的多元鹵代烷.....	80
物理性質.....	73	III 氟化物.....	81
化学性質.....	73	一般的性質.....	82
个别的鹵代烷.....	77	二氟二氯甲烷.....	82
多元取代物.....	78	習題.....	82

第三章 醇.....	83		
------------	----	--	--

I 一元醇.....	83	II 二元醇.....	95
命名和分类.....	83	命名.....	95
一般的制备法.....	84	个别的二元醇.....	95
乙醇的工業制备法.....	85	III 多元醇.....	99
2.1 物理性質.....	86	甘油.....	99
2.1.1 性質.....	87	其他的多元醇.....	102
2.1.2 醇.....	91	習題.....	102
2.1.3 .....			

<b>第四章 醚</b> .....	104		
命名 .....	104	化学性质 .....	105
醚的一般制备法 .....	104	个别的醚 .....	107
物理性质 .....	105	习题 .....	109
<b>第五章 醛及酮</b> .....	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
物理性质 .....	112	二酮 .....	130
化学性质 .....	114	习题 .....	133
<b>第六章 羧酸(脂肪酸)</b> .....	135		
I 一元饱和羧酸 .....	135	(丙) 酸酐 .....	141
命名 .....	135	酸酐的制备 .....	143
物理性质 .....	136	化学性质 .....	154
羧酸的一般制法 .....	137	烯酮 .....	154
羧酸的結構 .....	138	(丁) 酰胺 .....	155
羧酸的化学性质 .....	139	酰胺的制备 .....	156
个别的酸 .....	142	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 饱和二元酸 .....	158
一般制备法 .....	145	命名 .....	158
酯的化学性质 .....	148	制备方法 .....	159
个别的酯 .....	150	性质 .....	160
(乙) 酰卤 .....	150	个别的二元酸 .....	163
制备的方法 .....	150	碳酸及二氧化碳 .....	167
反应及性质 .....	151	习题 .....	178
个别的酰卤 .....	152		
<b>第七章 醛酸与酮酸</b> .....	174		
乙醛酸 .....	174	乙酰乙酸乙酯 .....	175
丙酮酸 .....	174	γ-酮戊酸 .....	181
乙酰乙酸或 β-酮基丁酸 .....	175	习题 .....	182
<b>第八章 脂肪族含氮化合物</b> .....	183		
I 硝基化合物 .....	183	制备方法 .....	187
制备 .....	183	胺的性质 .....	189
性质 .....	184	个别的胺 .....	
个别的硝基化合物 .....	186	III 氰化物 .....	
II 胺 .....	186	IV 脂肪族重氮化合物 .....	
命名 .....	187	习题 .....	
<b>第九章 脂肪族含硫化合物</b> .....	205		
硫醇 .....	205	磺酸 .....	
硫醚或硫代烷 .....	207	习题 .....	
碳硫的含硫衍生物 .....	208		
<b>第十章 有机金属化合物</b> .....	211		
有机锌化合物 .....	211	有机铝化合物 .....	
有机镁化合物 .....	212	有机铅化合物 .....	
有机镓化合物 .....	215	有机磷化合物 .....	

有机砷化合物	218	習題	222
有机硅化合物	220		
<b>第十一章 不饱和烃的衍生物</b>	<b>223</b>		
I 不饱和卤代物	223	一般的反应	228
制备	223	个别的不饱和醛和酮	229
性质	224	IV 不饱和酸	231
个别的不饱和卤代物	224	命名	231
II 不饱和醇	225	一般的制备法	232
乙烯醇	225	一般性质	232
乙酸烯酯	225	个别的不饱和酸	233
丙烯醇	226	不饱和二元酸	235
丙炔醇	226	油脂和蠟	240
糖甙醇和植物醇	226	肥皂	244
III 不饱和醛和酮	227	綜合去污剂	244
命名	227	磷脂	245
制备	227	習題	245
<b>第十二章 取代羧酸</b>	<b>247</b>		
I 卤代酸	247	空间的重排及消旋化	254
命名	247	不对称的合成	263
代酸的制备	247	其他原子的立体化学	271
反应	248	不含不对称原子的旋光异构体	272
别的不卤代酸	249	个别的水基酸	274
II 羧酸	250	III 氨基酸和蛋白質	276
一般的制法	250	制备	276
性质	251	性质	277
乳酸	251	蛋白質及氨基酸	279
偏光	252	蛋白質的分解和氨基酸	280
比旋光度	254	蛋白質的結構及多肽	283
巴斯德对酒石酸的研究	254	肽鏈和蛋白質的关系	289
范德夫及勒貝尔对分子的立体概念	256	蛋白質的分子量	290
对称因素	259	蛋白質的顏色反应	290
旋光异构体的表示方法	260	蛋白質的性质	291
含有两个相同的不对称碳原子的分子	260	蛋白質的分类	291
空间构型	261	酵素和病毒	293
綜合制成的不对称分子	263	習題	296
外消旋混合物的分离或拆开	263		
<b>十三章 醛醇, 酮醇及碳水化合物</b>	<b>298</b>		
乙基乙醛	298	糖的合成	316
油醛	298	單糖的鑑定	319
二羟丙酮	298	重要的單糖, 氨基糖及維生素 C	319
碳水化合物	299	單糖的發酵	321
碳水化合物的分类	299	配糖物	323
單糖	300	低聚糖	323
糖的异构	307	多糖	327
糖的环状结构	312	習題	331



## 緒 論

### 引言

有机物的原意是指动植物体内的有生机的物质而言。早在 1675 年,勒穆 (Lemery) 在著名的“化学教程”一書内,他把自然界的物质来源分成三类:即矿物、植物和动物。人类对于有机物的加工及利用,在很久以前,即積累了丰富的經驗及技巧。例如在有史以前,即知制酒和制醋。由甘蔗制糖,是古代人类所取得到的較純的几种有机物之一。許多先民,都或多或少地掌握了一些染色的技巧。羅馬时代所用的帝王紫是由一种地中海產的軟體动物中取得的。我國在两千多年前,对于有机物的加工及制造,已具有很系統的知識。如周礼上所記載的,周时已設專官“染人”“醱人”等專管理染色及制酒或制醋的工作。周昭王时已知用膠。漢时發明制紙,这是一个划时代的發現,使人类走入一个新的世紀。据今日的考据,制紙術在唐时才通过阿拉伯傳入欧洲的。我國古代的医藥学家广泛地調查动植物的生理效能,在神農本草經内即載有 365 种重要的藥物。其中大部分是动植物界的物质,神農本草經的作者現虽未能确定,但至迟当系漢末时代的書籍,因此这是一部世界上最早的藥典。由于对于有机物的加工,我們發展了許多提鍊及精制的方法,在公元后 770—780 年間,已見到关于燒酒的記載,因此推想我們掌握蒸餾的手段,恐怕比欧洲要早 100 多年。

人类使用有机物,虽已有很長的歷史,但純的有机物的取得,却是一樁比較近代的事情。由于提鍊方法的改進,到十八世紀末期才起始由动植物内取得一系列純的有机物,1773 年罗勒 (Rouelle) 由尿中首次取得尿素。由 1769 年起始席勒<sup>①</sup> (Scheele) 取得許多有机酸,例如他从葡萄汁内取得酒石酸;檸檬内取得檸檬酸;由尿内得到尿酸;酸牛乳内取得乳酸。1805 年,赛士那尔 (Sertürner) 由鴉片内取得第一个生物鹼嗎啡。

关于有机化合物的成分問題,当时的化学家完全搞不清楚。这是由于一种錯誤的燃素学說統制了当时的化学思想,因此阻碍了一切化学部門的發展。只是在建立了正确的燃燒理論,推翻了燃素学說以后,我們才对物質的組成有了正确的認識。燃燒并不是由于物質中含有一种燃素的緣故,而是物質在燃燒时和空气中另一物質結合,即席勒所發現的氧。按照这个学說,既然燃燒是由于物質和氧的結合,因此許多礦物質燃燒后,即得各种的氧化物。拉瓦錫<sup>②</sup> (Lavoisier) 首次分析了有机化合物,它們和礦物質相反,在燃燒后主要的產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進行燃燒,而產物也是水及二氧化碳,則有机物本身中除含碳氫外还含有氧。假若在氧气中燃燒,除水和二氧化碳

① 席勒 (1742—1786), 德國著名的藥劑師。后在瑞典工作。他首次取得甘油,并由植物内取到很多重要的有机酸。他是氧的發見者之一。

② 拉瓦錫 (1743—1794), 法國化学家,首先闡明了燃燒現象,他是系統地分析有机化合物的第一人。

外,还常產生氮,所以在那時認為大部的有机化合物的組成物是碳、氫、氧、氮等。

有机物除在組成上和無机物不同外,它們的性質也与無机物不同。例如有机物非常脆弱,加热后即行分解,容易燃燒。这正与礦物和动植物本身的區別有些相像。根据这些表面的現象,当时的化学家把有机物和無机物分为两个世界,在它們之間造成一个堅強的壁壘。特别是那时化学界的权威柏尔蔡留斯<sup>①</sup> (Berzelius) 首先引用了有机化学这个名字(1806),以別于其他礦物質的化学,即無机化学。按照这种想法,有机物是生命过程的產物,因此有机物只能在生活的細胞中受了一种“生活力”的力量才能產生。这种力量是和在实验室內制造無机物所使用的力量完全不同,柏尔蔡留斯認為用人力合成有机物是不可能的。这种“生活力”的觀念,長期地阻碍了有机化学的發展,使人們認為有机物是神祕莫测的,放棄了用人為的力量去合成任何有机物的企圖。

这个“生活力”的學說和燃素學說一样,長期地統制着化学界的思想,虽然在1828年,浮勒<sup>②</sup> (Wöhler) 明明地証明了人类可以不借助于“生活力”,同样地可以在实验室內合成有机物,他蒸發氰酸銨的溶液,結果得到了和从尿中取得的尿素完全相同的物質。他在这个發現以后,曾經寫信告訴他的老师柏尔蔡留斯說:“我要告訴您,我可以不借助于人或狗的腎臟而制造尿素”。这样重要的發現,并未馬上得到柏尔蔡留斯及当时一般化学家的重視,而是通过了更多的有机化合物的合成,“生活力”的學說到十九世紀中叶时,才澈底地消滅。

有机物及有机化学这个名詞既然是这样發展起來的,按照以上的看法,这一名詞顯然不是很正确的。但是由于有机物質有一些共同的性質和無机物質有不同之处。因此这个名称还一直保持到現在。

嚴格地講,所有的有机化合物都含碳,多数的含氫,其次是氧、氮、鹵素、硫、磷等,因此有机化学是研究碳化合物的化学[格美林(Gmelin)1848],換言之,有机化学是化学里的一章,在这一章里;只研究碳的化合物,其他的100个元素都属于無机化学的研究範圍之內。

既然有机化学是只研究碳这一种元素的化合物的化学,也充分地証實了有机化合物的形成和無机化合物是完全一样的,根本没有什么所謂“生活力”之說,那么我們为什么一直到现在还把有机化合物和無机化合物分为两个部門來學習呢? 主要的原因是由于碳化合物比無机化合物的数目多得多,为了學習方便,也应分开學習。除此外,碳化合物具有一些和無机物不同的性質,自成一個体系。

### 碳化合物的特性

碳原子在週期表的第一週期第四族里,恰在电負性極強的(鹵族)和电負性極弱的(碱金屬)元素之間,这个地位决定了碳原子及其化合物的一些特殊性質。一般地講,碳化合物具有以下的特点:

(一) 容易燃燒:除少数之外,一般的有机化合物都容易燃燒,假若分子中只含碳和氫,

<sup>①</sup> 柏尔蔡留斯(1779—1848),十九世紀最有权勢的化学家,瑞典斯陶克赫爾姆(Stockholm)大学教授。准确地测定了多种元素的原子量。

<sup>②</sup> 浮勒(1800—1882),德國化学家,哥廷根(Göttingen)大学教授,首次合成了尿素并發現了有机化学中的異構現象。

并不含其他元素时,最終的產物是二氧化碳和水。我們常利用这个性質來區別有机物質和無机物質。把样品放在一小塊白金片上,慢慢在火焰上加熱,假若是有机物的話,立刻着火或碳化變黑,最終完全燒掉,白金片上不遺留殘余物。大多数的無机物質則不能着火,也不能燒盡。

(二) 熔点低:与無机物質相反,有机化合物在室温常为气体、液体或低熔点的固体。大多数的無机物的結晶体是由离子排列成的。正負离子之間以靜电相吸引,若要把这样的排列破坏,則需要多量的能量,因此一般熔点就表現得較高,很多的有机物質分子間的排列,是决定于微弱的范德瓦耳 (van der Waal) 的吸引力,所以熔点一般也就較低。大多数的純有机物質有一定的熔点,因此在鑑別有机物質时,熔点是一个非常重要的物理常数。但在實驗室中,却很少利用这个性質來鑑別無机物質。也有一些个别的有机物質达到一定的温度时,即行分解,并無一定的熔点。

(三) 难溶于水:水是一种介电常数很大(極性强)的液体,所以它对于極性很强的物質就容易溶解,而有机物質一般極性較弱,或者是完全無極性,所以很多的都不易溶于極性很强的水里。溶解是一个很复雜的过程,此处不能詳細地討論,我們現在暂时只記着这样一个規律:就是“相似的溶解相似的”,有机物質既然極性很弱也就应当溶解在苯、乙醚等極性很弱的溶剂里。

(四) 反应速度比較緩慢:我們都知道,銀鹽溶液遇見無机鹵化物的溶液时即刻發生鹵化銀沉淀,这个反应速度非常迅速,几無法測量,原因是在溶液里負的鹵离子和正的銀离子相遇时即刻形成不易溶解的鹵化銀。有机化合物的反应則不然,大多数的反应都需要一个相当長的时间,有的也相当快,有的則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。一般地講,温度每增加  $10^{\circ}$ , 反应速度快一倍至两倍。最常用的一种催化剂就是氫离子,很可能反应物因受了氫离子的影响,而形成暂时的中間离子,从而使反应易于進行。

(五) 有机反应進行时,常有副反应伴随發生:有机物的分子是由較多的原子結合而成的一个复雜的分子,所以当和另外一个試剂發生反应时,可能分子的各部都受影响。也就是說当反应时,并不限定在分子某一定的地方發生反应,所以在反应后,时常產生一系列極难分离的混合物,因此主要反应的產量大大地減低。既然有机反应并不是按照某一个反应式定量地進行,这和一般的無机离子反应不同,往往达到 60—70% 的理論產量时,已算是比較滿意的反应。

### 研究有机化合物的过程

(一) 提純:在研究任何一种化合物以前,必須要保證該化合物是純淨的物質。在上面已經提到,有机反应極为复雜,常有許多副產物或焦油狀的物質和產品夾雜在一起,因此必須使用各种方法把这些雜質除去。提純有机化合物的方法很多,此处不能詳細討論,必要时可參看有机化学实验書籍。最常用及最有效的方法有下列几种:

(1) 結晶:固体的有机化合物若含有雜質时,可利用它和这些雜質在某一溶剂內的溶

解度不同,把它和雜質分开。溶剂的选择是十分重要的,通常所用的溶剂須对被提純的有机化合物在較高温度时溶解度很大,在低温度时溶解度很小,同时这个溶剂也必須对雜質的溶解度很大。这样就可以把要進行提純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,結晶就慢慢地析出。經過几次的結晶后,即可得到純的化合物。把結晶過濾以后,母液中还含有所要的化合物,因此,將母液濃縮后,又可得出第二批的結晶。

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,可用混合溶剂進行結晶,如某物質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積比例的水和乙醇的混合液來代替水或乙醇。

(2) 蒸餾: 蒸餾就是把一个物質变为蒸气,然后把蒸气移至別处,使它再冷凝变为液体或固体。

普通的蒸餾是在下列的裝置中進行的:

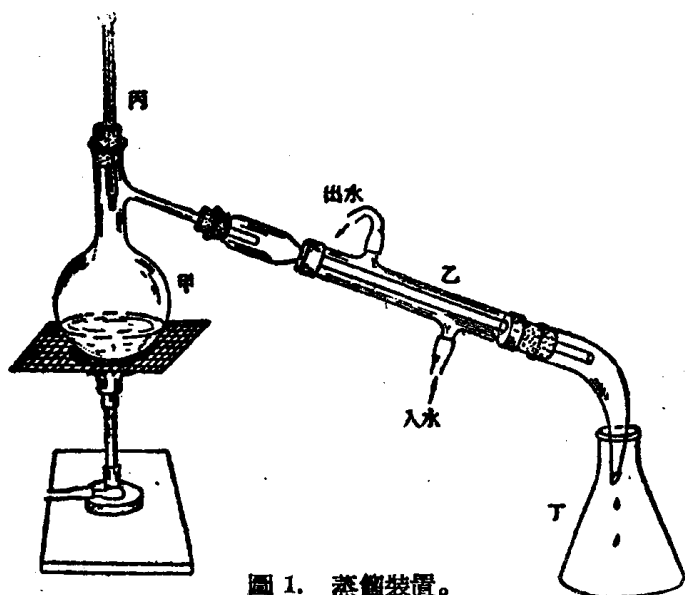


圖 1. 蒸餾裝置。

在蒸餾瓶甲中裝入要蒸餾的物質,蒸餾瓶口上裝有一个插有溫度計的軟木塞,蒸餾瓶的側管和冷凝器乙相連,把蒸餾瓶在石棉網上加热,当液体沸騰时,热的蒸气即从側管進入冷凝器中,遇冷后,再凝聚为液体,流入收集瓶丁內。用这个方法提純要注意的一点是这个物質在沸点时必須相当穩定。有許多有机物質,在沸点时,常分解成为其他物質。因此要在減压下進行蒸餾,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約低 100—120°C。近來的高真空蒸餾,可以很容易地达到 0.00001 毫米,許多高沸点的液体及固体都可以在这种情形下進行蒸餾,这种蒸餾法叫做真空蒸餾法。由下表可以看出沸点与压力的关系:

用蒸餾的方法不但可以把物質和不揮發的雜質分开,并且可以把具有不同沸点的揮發性混合物分开,这叫做分餾法。假若混合物的各个組成物的沸点越近时,則分餾就越困难。这时就必須使用各种分餾柱,分餾柱的种类極多,此处不加敘述,普

通在實驗室里所用的分餾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,在分餾柱中,高沸点物質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,

表一

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

这样繼續上升的蒸气中含有更多的較易揮發的成分,在分餾柱內,經過一連串的這種冷凝及蒸發,則最后达到分餾柱頂端并進入冷凝器中的蒸气大部分都是比較容易揮發的物質。若把这样所得到的物質,再行分餾,就可得更純的物質。

用上述的方法提純,究竟到了一種什麼程度,才算达到滿意的純度呢?一般地講,每一個純的有機物,都具一些基本的物理常數,如熔點、沸點、比重及折光率等。但通常在實驗室最常用的,就是測定沸點和熔點。前面已經講過,有機物的熔點一般的是比無機物低得多,大都在  $40-300^{\circ}$  之間,因此利用普通的溫度計即可來測定熔點或沸點。純有機物的熔點和沸點都是在一度或兩度的界限之內;若有雜質存在時,則沸點有時升高、有時降低,而熔點則一般總是降低,并且界限也變大。有時兩種有機物具有相同的熔點,我們可以利用混合熔點法來鑒別這兩種物質究竟是否相同,把兩種有機物混在一起,測定熔點,若不降低,則表示二者是相同的物質;若熔點比單純的降低,并且熔點的界限也增大,這表示二者是不相同的物質。在精制的過程中,每精制一次,通常熔點總是升高,沸點可高可低,直等到沸點或熔點不再受精制而改變時,就算达到不變的純度。

測定沸點即可在上頁所述的蒸餾裝置中進行。當液體沸騰時,溫度計遇到熱的蒸气後,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時,這時的溫度就是該物質的沸點。沸點和大气壓很有關係,因此在測定沸點時,必需附帶觀察當時的大气壓力。

熔點的測定可在如下圖(圖2)所示的儀器中進行:甲是一根一端封閉的毛細管,里面裝入少量的化合物,然后把它用一滴硫酸浸濕,放在溫度計的水銀球的旁面,由于毛細吸力,使它“粘”在溫度計之上,然后再將溫度計插在裝有濃硫酸的長頸瓶丙中。慢慢地加熱,當达到一定溫度時,管內的化合物突然熔化,溫度界限至多在兩、三度之內。這時的溫度,就是該化合物的熔點。

在測定沸點時,外界的壓力必須保持不變,不然即得不到準確的沸點。有些有機物在沸點時分解,即不能進行該物質的沸點測定。固體有機物有時达到一定溫度時,即行分解,放出氣體,在這種情形下,測得的溫度代表該化合物的分解點而不是熔點。有時兩種或幾種液體以某種一定的比例混合時,成為一個所謂的恆沸點混合物,例如,純乙醇的沸點是  $78.3^{\circ}$ ,當 95.57% 的乙醇和 0.43% 的水混合時,即得一種恆沸點混合物,沸點總是  $78.15^{\circ}$ 。因此遇見這種情形時,則不能利用蒸餾法將這兩個化合物分開。

(3) 昇華: 固體物質不先熔解變為液體,直接變為蒸气,然后冷凝變為固體,這個過程,叫作昇華。當一個固體物質很難溶于任何溶劑,或不能用結晶的方法提純時,可利用昇華的方法。昇華一般是在真空下進行。

(4) 色譜分析法: 自然界內常存在一系列的有機物,結構極為近似,沸點及溶解度所差很少,因此用上述的方法很難把它們一一地分開。即由于這個困難,對於許多自然界的產

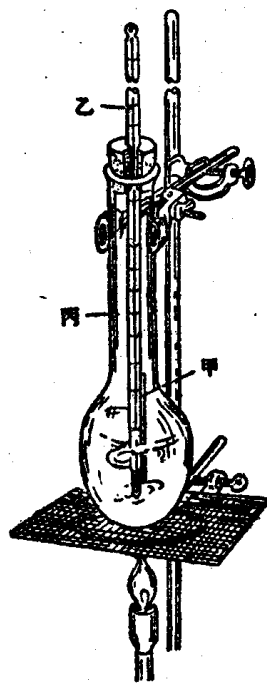


圖2. 熔點測定的裝置。

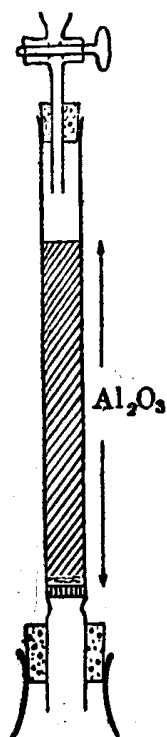


圖 3.

色譜分析裝置。

物，無法進行研究。早在 1906 年，蘇聯植物學家資尉特<sup>①</sup> (Ильин) 利用某一吸附劑對某些相似的有機物的吸附能力的不同，從而把它們一一分開。常用的吸附劑是氧化鋁、矽膠、糖粉等。將某種吸附劑裝在一個玻璃管內 (圖 3)，然後把要進行分離的有機物的溶液慢慢地滴入這個管子，再用一個適當的溶劑沖洗，由於吸附力的不同，最難吸附的在管子的下部或甚至完全不吸附。各種不同的有色物經過沖洗後，即分成幾個色帶，因此這種分析法又稱為色譜分析。把這些色帶一一分開，然後再用適當的溶劑一一抽提出來，即得到純的物質。近來這個方法也可用於分離無色的有機物，若用石英管代替普通的玻璃管，等把物質吸附及沖洗後，在水銀燈下照射，各種不同的化合物即發出不同顏色的螢光，按照螢光的不同的區域一一地將化合物分開。

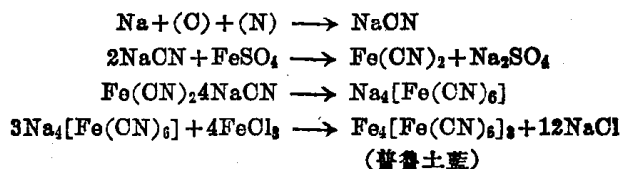
色譜分析法是現在使用得最廣泛的一種方法，幾成為一種專門的學問。我們完全有理由可以說，假若是沒有這種方法的發現，複雜有機天然產物的研究，決不會達到今日的成就。

### (二) 分析：

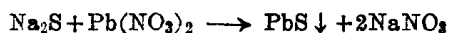
(1) 元素定性分析：在得到純的化合物以後，即可進行第二步的工作，就是要測定該化合物中究竟是由何種元素所組成。一般地講，有機物內所含的元素種類不多，除碳是必要有的元素外，通常有 H、O、N、S、Cl、Br、I 等。

(i) 碳和氫：普通含碳的化合物燃燒時，都發生碳化作用而變黑。用少量的有機物放在磁皿里灼燒，若變黑，即證明有碳。也可用少量的有機物和氧化銅粉末一起在試管內加熱，氧化銅把有機物氧化成為二氧化碳和水，水內的氫是由有機物質而來，水蒸氣遇見無水硫酸銅後，能使後者變成藍色。把二氧化碳通入氫氧化鋇溶液內，即發生白色碳酸鋇沉淀。

(ii) 氮：氮的測定最好是把要測定的有機物和小塊金屬鈉或鉀在一個小試管內灼燒，至紅熱時為止。在這種情形下，有機物即被分解，分子中的氮和碳與金屬鈉起反應變為氰化鈉，用熱水浸出，過濾後，在浸出液內加幾滴硫酸亞鐵和硫酸鐵溶液，然後再加幾滴鹽酸使溶液酸化，假若樣品內含氮很多時，即變成藍色的普魯士藍沉淀；若含氮量很少時，最初只是得出一種綠色的溶液，經久置後，才有少許的普魯士藍沉淀下來。測定中所經的各步反應可用下式表示：



(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：



<sup>①</sup> 資尉特 (1872—1919)，蘇聯的植物學家。

(iv) 鹵素：有机物中的鹵素因大多数都不成为离子状态存在，所以不能直接用硝酸銀溶液檢驗。分析鹵素时第一步須先要把鹵素变为离子的形式，然后再用硝酸銀測定。普通是在样品的乙醇溶液內加入几小塊金屬鈉，金屬鈉和乙醇反应，放出新生的氫，后者把有机物的鹵素取代出來，而变为鹵化氫，鹵化氫和乙醇鈉或过量的鈉發生反应，生成鹵化鈉，然后就可使用硝酸銀溶液測定了。

在實驗室里，还常用拜尔司坦 (Beilstein) 方法測定鹵素。用一根銅絲在無黃光的火焰上燒紅，然后再把要分析的化合物少許粘在热的銅絲上，再在火焰內灼燒，假若有鹵素存在时，即發生綠色的火焰，这是由于形成了具有揮發性的鹵化銅的原故。

(v) 氧及其他元素：有机化合物是否含有氧，現無簡便的方法測定，普通是在定量分析时決定。若样品中所含有的其他元素的百分数的总和等于100时，則表明此化合物中不含氧；若小于100时，則氧的百分数就等于100減去其他所有元素的百分数总和。有机化合物中有时含有其他的元素如磷、砷及金屬元素等，可以把有机物与一分的硝酸鉀和两分的碳酸鈉一起灼燒，將其澈底氧化，殘留的無机物質，可以用無机分析化学中的系統定性分析之。許多含金屬的有机化合物，可以直接在白金片上灼燒，余下的灰分用無机定性法測定。

(2) 定量分析：有机物經過提純，并測定它含有何種元素后，还要更進一步地進行這些元素的定量分析。

(i) 碳及氫：有机化合物中的碳和氫的定量分析是按照李比息<sup>①</sup>(Liebig, 1831) 的方法進行的，这个方法的原理是將經准确称量的样品在一長管里用紅热的氧化銅氧化，然后将有机化合物經澈底“燃燒”后生成的二氧化碳及水用氧气流排出到称准重量的氧化鈣管(圖4)及石灰碱的吸收器或鉀鹼球管(圖5)里，前者將水吸收，后者吸取二氧化碳。吸收器所增加的重量即代表物質經氧化后所生成的二氧化碳及水的重量，由这些数字即可計算原样品中所含的碳及氫的百分数。

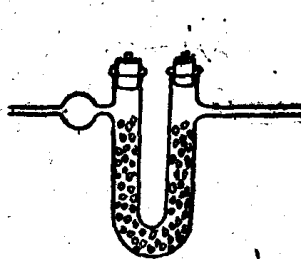


圖4. 水分吸收器。

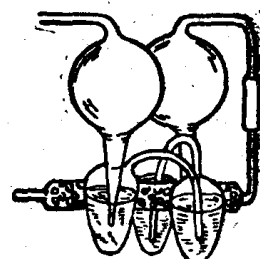


圖5. 鉀鹼球管。

燃燒管是由一硬質的玻璃制成(圖6)，在管的右端裝入一短的銅絲網的捲子，然后裝入



圖6. 燃燒管。

粒狀氧化銅，达到如圖所示的地位，把氧化銅填緊，再用一个同样的銅絲捲子把氧化銅塞住，管子的左端裝入一个盛有經過准确称量的样品的白金的或磁的小舟皿。把管子安置在燃燒爐中(圖6)。管的一端和称准的吸收器相連，另一端和氧气筒相連。

<sup>①</sup> 李比息(1803—1873)，德國明兴(München)大学教授。創立了有机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。

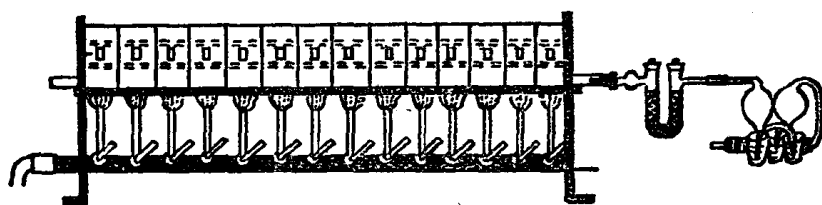


圖 7. 燃燒爐。

先把氧化銅燒至紅熱，同時通入氧氣，再把舟皿中的化合物徐徐燒熱，舟皿內的有機物受熱後，或者分解或者蒸發到紅熱的氧化銅上，即被氧化成水及二氧化碳，為氧氣流排至吸收器中，等吸收完畢後，再稱吸收器的重量即得二氧化碳及水的重量。

若樣品除碳、氫、氧外還含有其他元素時，儀器的裝置，主要部分仍如上述，只要在管內，稍加其他的物質，加以更正，即可不影響碳氫的分析結果。例如若樣品含氮時，會產生氧化氮被吸收在氫氧化鉀里，因此就會影響分析結果，在這種情形下，可在燃燒管中放入還原的銅絲捲子，銅可把氧化氮還原成氮，這樣就不能再被吸收，就可得到準確的結果。

有機物經燃燒後，碳和氫的百分數可按照下式計算：

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

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

$$\text{碳在原樣品中的百分數} = \frac{12 \times 100 \times \text{稱得的二氧化碳的重量}}{44 \times \text{原樣品的重量}}$$

$$\text{氫的百分數} = \frac{2 \times 100 \times \text{稱得水的重量}}{18 \times \text{原樣品的重量}}$$

(ii) 氮：氮的定量是按照杜馬<sup>①</sup>(Dumas, 1830)方法進行的。分析的原理是和測定碳氫相同的，也是用氧化銅把有機物澈底“燃燒”。所不同的是整個操作不是在氧氣流中，而是在二氧化碳氣流中進行的。樣品中的氮在這種情形下就變為氮氣，被二氧化碳氣流排到一個裝滿氫氧化鉀溶液的帶有刻度的管子即所謂的量氮計內(圖 8)。

二氧化碳被氫氧化鉀吸收，由氮的體積，即可計算物質中所含的氮量。

定氮所用的燃燒管內一端裝有還原的銅捲，捲後裝一段粒狀氧化銅，然後塞進一個短的氧化銅捲子將粒狀氧化銅蓋緊。再將稱准的分析樣品和氧化銅粉末混合均勻倒入管內(圖 9)最後用一個短的氧化銅的捲子塞緊：將管子放在燃燒爐中，右端和量氮計相連，左端和二氧化碳的發生器相連。先用二氧化碳

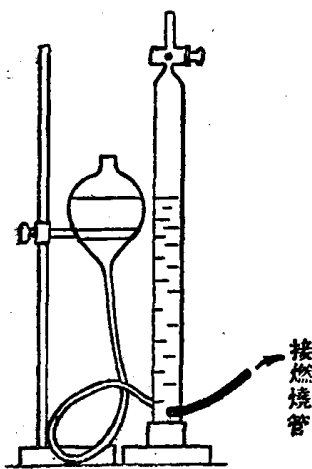


圖 8. 量氮計。

的氣流將燃燒管中的空氣澈底地排出以後，把量氮計上部的活塞打開，將梨形瓶提高使量

<sup>①</sup> 杜馬 (1800—1884)，著名的法國化學家。取代學說的創始者。建立了有機化合物中氮的定量分析法。



氮計中裝滿了氫氧化鉀溶液，然后把活塞關閉，降低梨形瓶。先將粒狀氧化銅及銅捲下部的本生燈燃着，等紅熱後，再把樣品和氧化銅粉末的混合物下的燈燃着。燃燒後所產生的氮氣即收集在量氮計內，在燃燒進行中所生成的氧化氮被紅熱的銅捲還原為氮氣，最後通入二氧化碳的氣流將殘留在管中的氮氣一併趕到量氮計內。

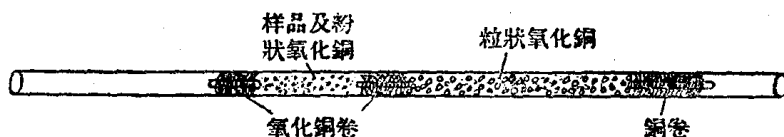


圖 9. 定氮時所用的燃燒管。

把量氮計內所測得的氮氣體積換算到在標準情況下所應佔的體積，然後由樣品的重量，即可計算含氮的百分率。

在醫學上，及試驗站里，常用克爾道(Kjeldahl)法測定氮。因為這個方法易於操作，節省時間，並可同時進行很多種樣品的分析。分析的方法是濃硫酸和有機物及在少量的水銀存在下，同時加熱，有機物被分解後，其中所含的氮變為氨，然後加鹼把游離的氨蒸出，再用滴定法測定。這個方法主要的缺點，就是有許多種含氮的有機物不能完全分解，因此所得的結果就不準確，在這種情形下，就必須用杜馬的方法測定。

(iii) 鹵素和硫：鹵素及硫的測定是按照卡瑞氏(Carius)方法把有機物和發煙硝酸在 $250-300^{\circ}$ 下長時間的加熱，因為硝酸的沸點很低，在 $200-300^{\circ}$ 時早已揮發，所以必須在一封閉的管中進行，使硝酸的蒸氣無法逸出，因此管內的壓力很大，容易爆炸；所以操作時必須小心。許多種有機反應，需在某一低沸點溶液內而同時又需在其沸點以上的溫度進行反應時，就必需用這種方法。

管中除加硝酸外，若不含硫時，還加過量的硝酸銀溶液，有機物的鹵在這種情形下變為鹵化銀；過濾後，將重量稱准，即可計算原樣品中所含鹵的百分數。硫受硝酸的作用，被氧化成為硫酸根離子，加鉍鹽將硫酸根沉淀，然後稱其重並計算之。

有機物中的鹵素也可以很順利地用容量法測定。把有機物溶在乙醇內，然後加入金屬鈉，鈉和乙醇反應放出氫，後者再和樣品中的鹵素作用，即得離子型的鹵，用定量法滴定。這個方法所用的儀器極為簡便，又容易操作，分解所需要的時間也很短。[斯切潘諾夫(Степанов)]。

(iv) 氧：有機物中的氧一般不是直接地測定的，而是把樣品中所含的其他元素的百分數的總和從100內減去即得氧的百分值。近來特爾穆蘭(ter Meulen)把有機物在氫氣中“燃燒”，將所產生的氣體混合物通過鎳的催化劑，其中的氧即和氫化合生成水，後者可以通入吸收器內，稱重後，即可計算樣品中氧的含量。

(3) 微量分析：前述有機定量分析方法，每一次分析所需要的樣品約在 $0.15-0.2$ 克之間，有些有機物非常難得，特別是近來研究的天然物質如激素及維生素等含量極少。例如由15000升的尿里，只取得約15毫克的雄性激素，因此研究就難進行，普瑞格爾<sup>①</sup>[Pregl]

① 普瑞格爾(1869—1930)，奧國著名化學家，微量分析的奠基人。