

高等医药院校试用教材

# 有机化学

王序 主编



人民卫生出版社

高等医药院校试用教材

供药学专业用

# 有机化学

王序 主编

何伟发 洪盈 廖清江 编写

邢其毅 黄鸣龙 审阅

人民卫生出版社

一九六二年·北京

有机化学

开本: 787×1092/18 印张: 30 字数: 713千字

---

王序主编

人民卫生出版社出版

(北京书刊出版业营业许可证出字第〇四六号)

·北京崇文门内大街三十八号·

人民卫生出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

---

统一书号: 14048·2086

1960年2月第1版—第1次印刷

定 价: 2.60元

1962年2月第1版—第4次印刷

印数: 11,501—14,100

# 目 錄

## 第一篇 緒 論

一、研究有机化合物的步驟和方法·····3	1. 結構理論發展簡史·····11
1. 分离和精制·····3	2. 化学鍵和分子結構·····13
2. 物理常数的測定·····5	3. 分子結構·····17
3. 有机化合物的分析·····6	四、有机化合物的分类·····18
二、分子式和結構式·····10	习题·····18
三、有机結構理論·····11	

## 第二篇 脂肪族化合物

第一章 烷烴·····19	5. 炔烴的物理性質·····38
1. 烷烴的命名·····19	6. 炔烴的化学性質·····38
2. 烷烴中伯、仲、叔、季碳原子的概 念·····20	7. 炔烴的用途·····41
3. 烷烴之一般合成法·····20	8. 炔烴的鉴别法·····41
4. 烷烴的物理性質·····21	习题·····41
5. 烷烴的化学性質·····22	二、双烯烴·····41
6. 个别烷烴·····25	1. 双烯烴的命名·····41
7. 石油·····27	2. 双烯烴之制备·····42
习题·····29	3. 共軛双鍵的特殊性質·····42
第二章 烯烴·····30	4. 橡胶工业·····45
1. 烯烴的命名·····30	习题·····47
2. 乙烯的結構·····30	第四章 鹵烴·····47
3. 乙烯的物理性質·····32	1. 鹵烴的命名·····47
4. 乙烯的化学性質·····32	2. 鹵烴的异构現象·····48
5. 丙烯的化学反应·····33	3. 鹵烴的一般制备方法·····48
6. 烯烴的其他化学反应·····34	4. 鹵烴的物理性質·····49
7. 烯烴的制备·····35	5. 鹵烴的化学性質·····50
8. 烯烴的异构現象·····35	6. 个别鹵化物·····52
9. 烯烴的化学鉴别法·····36	7. 鹵烴的化学鉴定法·····55
10. 烯烴之用途·····36	习题·····55
习题·····36	第五章 醇·····56
第三章 炔烴与双烯烴·····37	一、飽和一元醇·····56
一、炔烴·····37	1. 命名·····56
1. 炔烴的通式·····37	2. 异构現象·····57
2. 炔烴的結構·····37	3. 来源和一般制备·····57
3. 炔烴的命名和异构現象·····37	4. 物理性質·····59
4. 炔烴的制备·····38	5. 化学性質·····59
	6. 个别化合物·····62

7. 醇的化学鉴定及伯、仲、叔、醇 的区别 .....	64
二、飽和二元醇 .....	65
1. 二元醇之命名 .....	65
2. 乙二醇 .....	65
三、飽和三元醇 .....	68
1. 三元醇之制备 .....	68
2. 甘油之化学性质 .....	69
3. 甘油之工业用途 .....	69
四、不飽和醇 .....	70
习题 .....	71
第六章 醚 .....	72
1. 醚的化学性质 .....	72
2. 乙醚 .....	73
3. 异丙醚 .....	73
4. 环醚 .....	74
习题 .....	74
第七章 醛及酮 .....	75
一、一元醛酮 .....	75
1. 命名 .....	75
2. 制备法 .....	76
3. 物理性质 .....	77
4. 化学性质 .....	77
5. 个别醛酮 .....	86
二、多元醛酮 .....	88
1. 乙二醛 .....	88
2. 丁二酮 .....	88
3. 戊二酮 .....	89
三、不飽和醛酮 .....	90
1. 丙烯醛 .....	90
2. 丁烯醛 .....	91
3. 烯酮 .....	91
习题 .....	92
第八章 羧及羧酸 .....	92
一、羧的化合物 .....	92
1. 羧或二羧 .....	92
2. 氫羧酸 .....	93
3. 卤化羧 .....	94
4. 羧胺 .....	95
5. 腈和异腈 .....	95
二、羧酸 .....	97
飽和一元羧酸 .....	97
1. 命名 .....	97

2. 羧基结构的证实 .....	93
3. 物理性质 .....	98
4. 一般制法 .....	101
5. 化学性质 .....	102
6. 个别羧酸 .....	104
7. 脂肪酸的鉴定 .....	105
习题 .....	106
第九章 羧酸的衍生物 .....	106
一、酯 .....	106
1. 酯的制备 .....	107
2. 酯的化学反应 .....	108
二、油脂 .....	109
1. 油脂工业 .....	110
2. 油脂的氢化 .....	111
3. 干性油及半干性油 .....	111
4. 肥皂及去污剂 .....	111
三、酰卤 .....	113
四、酸酐 .....	114
1. 酸酐的制备 .....	115
2. 酸酐的基本反应 .....	115
3. 乙酸酐 .....	115
习题 .....	116
第十章 飽和二元羧酸 .....	116
1. 命名 .....	116
2. 制法 .....	117
3. 物理性质 .....	118
4. 化学性质 .....	119
5. 个别二元酸 .....	121
习题 .....	121
第十一章 不飽和羧酸 .....	124
一、不飽和一元酸 .....	124
1. 命名 .....	124
2. 制备 .....	124
3. 性质 .....	125
4. 个别不飽和羧酸 .....	125
二、不飽和二元羧酸 .....	127
习题 .....	129
第十二章 羧基酸 .....	129
1. 命名法 .....	129
2. 制备 .....	130
3. 物理性质 .....	130
4. 化学性质 .....	130
5. 个别化合物 .....	132

习题	134
第十三章 光学异构	134
一、偏振光的原理	135
二、比旋光度	138
三、费歇尔投影式	139
四、含有多个不对称碳原子的化合物	139
五、构型	141
六、瓦尔登(Walden)转换和外消旋化	142
七、外消旋体的分离方法	146
八、不对称分子的合成	147
习题	148
第十四章 羧酸	148
一、羧酸	148
二、 $\alpha$ -羧酸——丙酮酸	149
1. 制备方法	149
2. 性质	149
三、 $\beta$ -酮酸	149
四、 $\gamma$ -酮酸	153
习题	154
第十五章 碳酸衍生物	154
一、碳酸的酰氯	154
二、碳酸的酰胺及其衍生物	155
三、脲及其衍生物	156
四、含硫的碳酸衍生物	159
五、胍或亚胺脲	160
六、氰酸和异氰酸	161
七、雷酸	162
八、硫氰酸	162
习题	163
第十六章 碳水化合物	163
一、单糖	164
1. 单糖的结构	164
2. 单糖的氧环结构	167
3. 单糖的化学性质和转化反应	169
4. 单糖的立体化学	174
5. 单糖的合成	176
6. 个别单糖	177
二、双糖	180
1. 蔗糖	181
2. 乳糖	182

3. 麦芽糖	182
4. 链霉素	182
三、多糖	182
1. 淀粉	183
2. 肝糖	183
3. 菊糖	184
4. 果胶	184
5. 纤维素	184
四、发酵作用	186
习题	187
第十七章 含氮化合物	188
一、硝基化合物	188
1. 制取方法	189
2. 性质	189
二、胺	189
1. 制取方法	190
2. 性质	192
三、酰胺	193
1. 命名	193
2. 制备	193
3. 基本反应	193
四、重氮化合物	194
1. 重氮乙酸酯	194
2. 重氮甲烷	194
习题	194
第十八章 氨基酸和蛋白质	195
一、氨基酸	195
1. 制取方法	195
2. 性质	196
3. 个别化合物	198
二、蛋白质	199
1. 氨基酸是蛋白质的基本组成	199
2. 多肽	203
3. 蛋白质	204
4. 酶和病毒素	205
习题	206
第十九章 含硫化合物	207
一、硫醇	207
二、硫醚	208
习题	209

### 第三篇 芳香族化合物

第二十章 芳香烴	210	2. 芳香磺酸的性質	245
一、苯的結構	210	3. 芳香磺酸的衍生物	246
1. 苯的性質及其环状結構的推斷	210	习題	248
2. 苯环中价鍵的問題	211	第二十三章 酚类与醌类	249
3. 苯的結構的现代观念	214	酚类	249
4. 芳香性与結構的关系	215	一、一元酚类	249
二、命名方法与异构現象	216	1. 一元酚类的制备与性質	249
三、芳香烴的来源与制备	219	2. 重要的一元酚类及其衍生物	251
1. 煤焦油的分溜	219	二、取代一元酚类	256
2. 石油的芳构化	219	1. 亚硝基酚类	256
3. 苯同系物的合成	220	2. 硝基酚类	256
3. 氨基酚类	259	三、二元酚类	260
四、芳香烴的性質	222	四、三元酚类	264
1. 物理性質	222	醌类	266
2. 氧化作用	223	1. 醌类的制法	266
3. 加成作用	224	2. 醌类的性質	267
4. 取代作用	224	习題	268
习題	226	第二十四章 芳香醇、芳香醛、芳香酮	268
第二十一章 苯衍生物的定位法則	226	一、芳香醇	268
一、定位基的意义与类别	227	1. 制备方法	268
二、引入第二个取代基的定位規律	228	2. 性質	269
1. 亲电性取代作用的定位規律	228	3. 重要的芳香醇	269
2. 影响取代規律的外界因素	229	二、芳香醛	270
3. 定位規律的理論解釋	230	1. 制备方法	270
4. 亲核性取代基用的定位規律	232	2. 化学性質	273
三、引入第三个取代基的定位規律	233	3. 重要的芳香醛类	275
习題	236	三、芳香酮	277
第二十二章 芳香卤烴、芳香硝基化合物与芳香磺酸	236	1. 制备方法	277
一、芳香卤烴	236	2. 化学性質	279
1. 制备方法	236	3. 醛肟与酮肟的性質	282
2. 化学性質	239	4. 重要的芳香酮	284
3. 重要的芳香卤烴	240	习題	284
二、芳香族硝基化合物	241	第二十五章 芳香酸	285
1. 硝化剂与硝化作用	241	一、芳香一元酸类	285
2. 物理性質	242	1. 芳香一元酸及其衍生物	285
3. 化学性質	242	2. 羧基在側鏈上的芳香一元酸	288
4. 重要的芳香族硝基化合物	243	二、取代芳香一元酸类	289
三、芳香磺酸	244	1. 酚酸类	289
1. 磺化剂与磺化作用	244	2. 氨基苯甲酸及其衍生物	293

3. 磺基苯甲酸与糖精 .....	294
4. 苯代脂肪羧基酸 .....	295
三、芳香二元酸类 .....	296
1. 邻苯二甲酸及其衍生物 .....	296
2. 酞类 .....	297
3. 对苯二甲酸与涤纶 .....	299
习题 .....	300
第二十六章 芳香胺 .....	300
一、芳香胺的制备 .....	301
1. 芳香伯胺的制备方法 .....	301
2. 芳香仲胺与叔胺的制备方法 .....	303
3. 芳香脂胺的制备方法 .....	306
二、芳香胺的性质 .....	307
1. 物理性质 .....	307
2. 硷性与胺盐的形成 .....	308
3. 与亚硝酸的作用 .....	310
4. 氧化作用 .....	312
5. 酰化作用 .....	313
6. 与芳香醛和芳香酮的缩合作 用 .....	314
7. 芳香胺盐类及N-取代芳香胺的 重排反应 .....	314
三、重要的芳香胺及其衍生物 .....	316
1. 苯胺 .....	316
2. 甲苯胺 .....	317
3. 乙酰苯胺 .....	317
4. 氨基苯磺酸 .....	318
四、芳香硝基化合物还原的中间产 物 .....	319
1. 芳香硝基化合物的还原作用 .....	319
2. 芳香硝基化合物还原中间产物 .....	319
习题 .....	326
第二十七章 重氮化合物与偶氮化合物 .....	327
一、重氮化合物的制取与结构 .....	327
1. 重氮化作用 .....	327
2. 重氮化合物的结构 .....	329
二、重氮化合物的化学性质 .....	330
1. 取代作用 .....	331
2. 偶合作用 .....	336
3. 还原作用 .....	342
三、偶氮染料 .....	343

1. 有机化合物的结构与颜色的关 系 .....	343
2. 发色团与助色团 .....	344
3. 偶氮染料 .....	345
习题 .....	347
第二十八章 多环芳香族化合物 .....	348
一、联苯及其衍生物 .....	348
1. 制备 .....	349
2. 性质 .....	350
3. 联苯的立体化学 .....	351
二、二苯甲烷与三苯甲烷 .....	351
1. 二苯甲烷的制备与性质 .....	351
2. 三苯甲烷的制备与性质 .....	352
3. 三苯甲烷染料 .....	356
4. 三苯甲烷与游离基 .....	361
三、萘及其衍生物 .....	364
1. 萘的结构 .....	364
2. 萘的物理性质 .....	366
3. 重要的萘的衍生物 .....	370
四、蒽及其衍生物 .....	375
1. 蒽的结构 .....	375
2. 蒽的性质 .....	376
3. 蒽醌及其衍生物 .....	377
五、菲及其衍生物 .....	383
1. 菲的结构 .....	383
2. 菲的性质 .....	384
3. 菲的衍生物 .....	385
六、其他稠环芳香烃及其衍生物 .....	386
1. 茚、茚、茚 .....	386
2. 四并苯及其衍生物 .....	387
3. 致癌烃 .....	388
习题 .....	389
第二十九章 有机金属化合物 .....	389
一、有机锌化合物 .....	390
二、有机镁化合物 .....	392
三、有机锂化合物 .....	394
四、有机铝化合物 .....	396
五、有机铍化合物 .....	398
六、有机汞化合物 .....	399
七、有机铋化合物 .....	401
习题 .....	404



## 第四篇 脂环族化合物

第三十章 脂环烃及其衍生物·····	405	四、倍半萜·····	433
一、环烷烃的存在及制取·····	405	五、多萜类·····	434
二、环烷烃的性质·····	408	习题·····	436
三、环烷烃衍生物的立体化学·····	414	第三十二章 甾类化合物·····	437
四、五碳环的脂环族化合物·····	415	一、甾醇类·····	438
五、六碳环的脂环族化合物·····	417	二、丁种维生素·····	440
六、大环化合物·····	420	三、胆汁酸类·····	441
习题·····	421	四、甾体激素类·····	441
第三十一章 萜类化合物·····	422	五、强心甙的非糖体类·····	443
一、开链萜·····	422	六、皂素的非糖体类·····	444
二、单环萜·····	425	习题·····	445
三、双环萜·····	428		

## 第五篇 杂环族化合物

概論·····	446	物·····	492
1. 杂环族化合物的定义及结构·····	446	第三十五章 稠合杂环化合物·····	495
2. 杂环族化合物的重要性·····	447	一、嘌呤及其衍生物·····	495
3. 杂环族化合物的分类及杂环的命名·····	447	二、黄素类和异黄素类·····	499
第三十三章 伍杂环化合物·····	450	第三十六章 生物碱·····	501
含一个杂原子的伍杂环·····	450	一、总論·····	501
一、咪唑(氧杂茂)及其衍生物·····	451	1. 一般性质·····	501
二、噻吩(硫杂茂)及其衍生物·····	455	2. 分类·····	502
三、吡咯(氮杂茂)及其衍生物·····	457	3. 近代成就及发展前途·····	502
含两个杂原子的伍杂环化合物·····	464	二、分論·····	502
一、咪唑及其衍生物·····	465	1. 苯羟基胺类生物碱·····	502
二、吡啶及其衍生物·····	467	2. 吡咯类生物碱·····	503
三、噻唑及其衍生物·····	470	3. 吡啶类生物碱·····	505
第三十四章 六杂环化合物·····	472	4. 喹啉类生物碱·····	506
含一个杂原子的六杂环化合物·····	472	5. 异喹啉类生物碱·····	508
一、吡喃(氧杂芑)及其衍生物·····	472	6. 异喹啉——菲类生物碱·····	511
二、吡啶(氮杂芑)及其衍生物·····	478	7. 托品类生物碱·····	512
含两个杂原子的六杂环化合物·····	488	8. 嘌呤类生物碱·····	514
一、嘧啶(间-二氮杂苯)及其衍生物·····	489	9. 喹啶类生物碱·····	514
二、吡嗪(对-二氮杂苯)及其衍生物·····	492	习题·····	516

## 第一篇 緒 論

在早年,有机化合物是指从动植物中取得的化合物,它們和从矿物中取得的无机化合物,在性質上有着显著的区别。研究这些来自动植物的有机化合物来源、性状、变化和应用的科学就称为有机化学。这是有机化学旧的涵义。

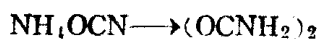
人类应用自然界的有机资源和它們的变化規律来为人类服务的时间是很早的,并不見得比利用无机资源的时间晚。譬如我国在黄帝时代就开始应用染料; 战国策上就有“仪狄作酒, 禹飲而甘之。”的記載; 其他国家如古埃及人也很早就知道从植物中提取香料; 可見劳动人民在生活实践中早就不断累积和应用着关于有机化学的知識, 但是由于在动植物組織中的組成成分非常复杂, 再加上有机化合物容易变质, 所以人們不容易制得純粹的有机化合物和認識这些物质, 因此有机化学发展成为一門科学就要比无机化学晚了。

在中世紀有机化学工艺有了新的發展, 由于新技术的被采用, 如热裂、干溜、萃取等, 人們对于有机物的性質有了进一步的認識。在 1869~1885 年瑞典化学家希萊 (Scheele) 在研究有机物质中的酸性物质时发现了获得純有机化合物的方法。他获得了酒石酸、乳酸等一系列的純有机酸。自此之后純有机化合物不断地发现。我們就有可能着手研究有机化合物的組成和它的性質。有机化学才逐漸发展成为一門科学。

拉瓦西 (Lavoisier) 应用燃燒原理建立了分析有机化合物的組成元素和成分的方法。利用这个方法可以正确地分析一系列有机化合物。发现絕大部分的有机化合物是由碳、氢、氧三种元素所組成的, 有些只有碳和氢兩元素, 也有的还含有氮、硫或其他元素, 但是所有的有机化合物都一定含有碳。后来由于技术上的进步, 大量的有机化合物陸續被发现, 不久它的数量就超出了无机化合物的数量。1807 年貝采里烏斯 (Berzelius) 将研究有机化合物的化学称为有机化学。

少数元素居然能在生命体内制造出如此复杂而数量众多的有机化合物, 这一事实对当时的化学家來說的确是一个謎。在那时还不能从无机物合成有机化合物。所以当时的化学家都認為生命体必然有一种特殊的能力, 它能綜合有机化合物, 这种力叫做“生命力”。大化学家貝采里烏斯就是力主生命力学說的, 他認為用化学的方法来制取有机化合物是不可能的, 因此也沒有人去嘗試做这一类的实验。有机化学所以发展得比較迟緩这也是一个原因。今天看来这样一个迷信式的理論居然能在科学界中占着統治地位真是不可思議, 不过我們看一看当时的社会背景就不会感到奇怪了, 因为十八世紀欧洲的思想界是由宗教統治的, 人們都相信有神, 一遇到問題不能得到解釋的时候就会很自然的被認為那是神的力量了。“生命力”学說就是在这样一种主导思想下产生的。这种思想阻碍了研究, 阻碍了进步、也阻碍了科学的发展。

1828 年魏列尔 (Wöhler) 在进行氰酸鉍的实验时, 发现了氰酸鉍的水溶液被蒸发后可以得到尿素——这是一个标准的有机化合物。但是在这个实验中并没有有机体参加! 这实验第一次有力的打击了“生命力”学說。



虽然这一个打击在当时并不能说服貝采里烏斯(Berzelius)和热拉尔(Gerhardt)等学者。但是这个实验却启发了制备有机化合物的思想,新的合成有机物陆续出现,于是“生命力”学说终被彻底打倒了。

人工合成有机化合物成功后有机化学这个名词也就失去了原有的意义。现在有机化学的定义是“研究碳化合物的化学”,因为上面已经讲过所有的有机化合物都含有碳,不过二氧化碳和碳酸盐则仍被列入无机化学中。当我们深入一步来看有机化合物结构时,我们可以发现所有的有机化合物都是碳氢化合物及其衍生物,因此有机化学也可以说是研究碳氢化合物及其衍生物的化学。

从上述定义来看,有机化学似乎是无机化学的一部分。但是从性质上来看有机物和无机物有显著的不同。有机物所具有的比較显著的共同特性有下列几点:

1. 除了少数例外(如四氯化碳  $\text{CCl}_4$  等)有机物都是可以燃烧的,例如酒精、纤维、苯等。同时有机物对热处理很敏感,例如糖遇热就焦等。

2. 有机物起反应时均较无机物的反应来得缓慢,一般的反应均要经过几小时才能完成,而且不如无机反应那样单纯,常常除去主要产物之外还有副产物,也就是说有机反应经常不是在一个时间内只有一种反应进行而是可以有几种反应同时发生的。这在无机化学中是很少见的。

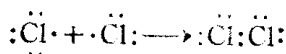
从结构的观点来看,无机反应大半是离子型的反应,如  $\text{HCl} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ 。而有机反应则是共价键的变化,所以反应比较复杂。

3. 我们将在有机化学中遇到很多异构现象,有好多不同的化合物具有相同的分子式,例如乙醇和甲醛的分子式都是  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 。

4. 有机化合物多半不溶于水而溶于有机溶剂中,这和一般的无机化合物正好相反。

以上所举各点可以说是有机化合物共有的特性。其中2,3两项长期地被认为是有机化合物的特有现象。可是我们现在不能这样说了,因为近来络合物的发展,不但可以在无机化合物中发现异构现象,而且这种现象已经是常见的了。

其次是共价键的反应在无机中也是常见的,例如由两个个别原子的电子结合而形成共价键的反应。所以严格的讲起来实在很难说出那些特征是有机化合物所特有的了。



由于分子理论和化学键学说的的发展,在理论上有机和无机是建筑在同一个理论基础上的。(在过去是有所区别的,这些将在结构发展史中讲解)。所以无机和有机是不能再分家了。但我们得有机化学独立分出来,主要是因为研究的方法上仍然有着显著的区别,而且有机化合物的数目是那么多——将近六十万种,远远超过了无机化合物。将它分开来作为一门独立的科学是比较妥善而且是必要的。

有机化合物与人类的关系极为密切,人类的衣食主要是取之于动植物,这些都是有机物质。很多取自天然的日用品也多为有机物质,如一些染料、香料,以及很多植物药材。随着有机合成的发展,有机化学更负起了合成自然界不存在的新物质的任

务,以满足人类生活的需要,目前已能合成结构极复杂的有机物质,甚至可以合成含千百个原子排列而成的大分子,并且合成了很多性能优于天然物质的化合物,例如利用煤焦油的产物合成了很多颜色鲜艳、性质优良的染料,几乎完全代替了天然品,近年来高聚物化学的发展,有机化学家们合成了很多性能胜于棉、丝、毛的人造纤维。

天然气、煤焦油、石油、电石等是有机合成工业的主要原料,这些原料在我国拥有极丰富的来源,而且在全国大力兴修水利,水力发电也相继发展后,廉价的电力,对于有机合成工业的发展是更加有利的。由这些基本原料就能合成一系列的中間体,再继续制成服务人类的塑料,人造纤维,人造橡胶,油漆等产品。

此外,有机化学的另一重要任务,是和危害人类健康的疾病作斗争,在我国解放后的短短几年中,由于贯彻了党的医药卫生方针已消灭了或减少了不少过去流行的疾病,今后在党的领导下,有机化学家和药理学工作者的中心任务就是要研究药物的结构和生理作用的关系,以合成更多有效的药品为人类健康服务。

## 一、研究有机化合物的步骤和方法

**1. 分离和精制** 上面已经讲过有机反应是很复杂的,常常夹杂一些副反应,也就常常夹杂许多副产物。但是要研究一种化合物却一定需要纯品,不能夹有其他杂质,所以分离和精制就是很重要的步骤了。分离和精制的方法很多,我们不能一一详述,这里先讲一些最有效也最常用的方法:

(一) 结晶: 各种物质在某一种溶剂中的溶解度往往不同。我们可以利用这一特性来分离固体有机物中所含有的杂质,这就是结晶法。施行结晶法最主要是要选择合适的溶剂,所谓合适的溶剂就是无论在热或冷时对杂质的溶解度都大,而对于要提纯的有机物,则热时溶解度大,冷时溶解度小。这样我们就可以将混有杂质的固体有机物在某种溶剂中加热使溶成饱和溶液,等到冷却时,要提纯的物质就逐渐结晶析出,而杂质仍遗留在溶液中。将结晶过滤出来后,再进行几次结晶,就可以得到纯净的化合物了。当然在滤液中还有不少要提纯的化合物,我们可以将母液浓缩后,进行再结晶来回收一部分产物。

常用的溶剂有水、乙醇、甲醇、苯、乙醚、石油醚、丙酮、醋酸,有时还可以选择混合溶剂,主要是为了要找到合适的溶剂,使结晶法可以有效使用。

含杂质太多的有机物是不适宜于用结晶法来提纯的,因为含杂质太多,非但不易得到纯品,而且收得率也太低,必须先经过别的方法作好初步的分离以后才能应用。

(二) 蒸馏: 利用物质遇热变成蒸气,再将此蒸气冷凝,使它恢复成液体或固体,与杂质分开,这种方法叫做蒸馏。

在实验室中常用的蒸馏装置如上图:

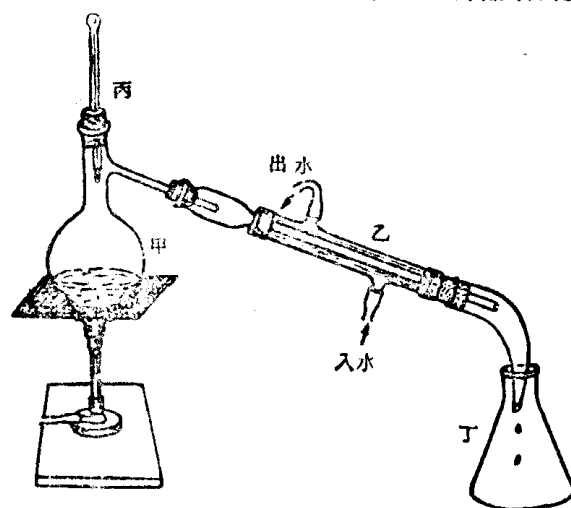


图1 蒸馏装置

使用蒸溜方法来提純的物质，必須是遇热沸騰，容易变成蒸气，而且在沸騰时必須是稳定的。如果沸騰时要发生分解作用，則必須使用减压蒸溜，使沸騰温度降低，因为在减压情况下沸点可以降低很多，一般在 10 毫米汞柱压力下沸点比在大气压下平均降低 100~120°C 譬如乙酸在大气压下蒸溜，沸点为 118.7°C，但在 12 毫米汞柱压力下只有 19.4°C，倘若减压程度再降低，沸点还可以降低更多，在实验室中可以进行 0.00001 毫米的高真空蒸溜。在高真空情况下蒸溜，非但可以避免許多物质的分解，而且还可以与杂质分离得更好。

另外还有一种蒸溜方法叫分溜法。那是专门分离二种或二种以上沸点相近的有机物，因为沸点相近的有机物，如果使用普通蒸溜，是不容易很好分离的，必須进行分溜的方法，使蒸溜出来的蒸汽先经过一个分溜柱，使沸点較低的物质在分溜柱中与沸点較高的物质逐渐分清后才由柱上逸出进入冷凝器，而沸点較高的物质再流回蒸溜瓶中，在实验室中的分溜柱形式很多，最普通的是一連串的玻璃球柱。沸点越接近的物质越难分开，往往要经过几次分溜手續，而且需要效能很好的分溜柱。

还有一种叫水蒸气蒸溜，就是利用某些物质不会与水作用，但易与水蒸汽一同蒸溜出来，从而与其他不易和水蒸汽一同蒸溜出来的物质分开。施行这种方法就是在蒸溜时通水蒸汽入蒸溜瓶，使与水蒸汽一并冷凝入接受瓶，然后与水分开。

(三) 昇华：有些固体的物质遇热可以不经过液体状态，直接变为蒸汽，蒸汽遇冷，又复凝成固体，利用这个性质进行提純的方法叫做昇华法。实验室的昇华装置如下图：

物料加在乙杯中，下面徐徐加热，即变成蒸汽而上升，到蒸溜瓶蒸汽冷凝在底下而凝聚起来。待昇华完后即可輕輕地括下提純品。为了提高純度，昇华法也可以反复施行几次。

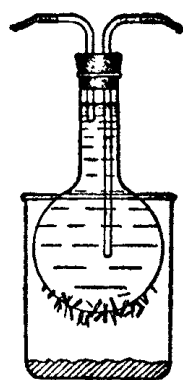


图2 昇华装置

(四) 萃取：利用有机物能溶解在溶剂中，从而使該有机物分离提純的方法叫萃取法。萃取法的应用也很广泛，它可以从固体中萃取，也可以从液体中萃取，最主要的是选择合適的溶剂，需要选择对要提純的有机物溶解度大，而对其他杂质的溶解度小的。倘若是从液体中萃取，那末这二种液体必須是互不相溶而且容易分开的。在实验室中，从液体中萃取最普通应用的仪器是分液漏斗。将本来的溶液和选择好的溶剂都倒入分液漏斗中，用力振搖几分钟后靜置之，二液即行分开，欲提純的有机物即有很多溶入溶剂中，蒸发除去溶剂即可得提純的有机物。施行萃取法时一次提取而用多量溶剂的效果，远不及数次提取而每次用小量溶剂。在水溶液中进行萃取常用的溶剂为石油醚、乙醚、苯、乙酸乙酯等。有时在水溶液中加入食盐成饱和，可以加速萃取。

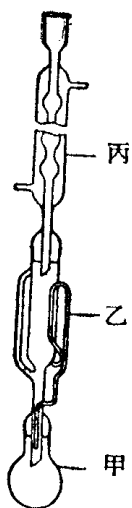


图3 萃取

从固体中萃取的常用装置叫索氏萃取器。

(甲) 瓶中放入溶剂。

(乙) 管中放入被提純的固体。

(丙) 是冷凝器，当溶剂遇热沸騰变成蒸汽由丁管上升，經冷凝器冷凝，滴入(乙)

管进行萃取，欲提純的有机物就溶解在溶剂中，經溢流管(戊)流入瓶中。这是連續萃取法，效果很好。因为在(乙)管中总是滴入冷凝下的純溶剂，萃取效力很大。最后从瓶中蒸去溶剂，即可得到要提純的有机物。

从液体中萃取也可以施行連續法，比用分液漏斗好。

(五) 色层分析法：利用某一吸附剂对某些相似有机物的吸附能力不同，从而使这些相似有机物分开，叫做色层分析法。从前对許多結構近似、物理性状亦相似的有机物簡直无法分开。自从发现了色层分析法以后，这个困难問題遂得到解决。色层分析現已被广泛地应用，而且已經发展到成为一門專門的學問了。对許多精密的研究工作，特别是研究复杂的天然有机物的帮助是很大的。

这个方法是1906年植物学家茲維特(Цвет)发现的，現在實驗室常用的装置如图：

(甲) 为滴液漏斗，內装欲分离的有机物溶液。

(乙) 为吸附管，內装吸附剂。現在常用的吸附剂有  $Al_2O_3$ ，硅胶，糖粉等。

(丙) 为收集瓶。当吸附管中装好适当的吸附剂后，上面的溶液即徐徐滴下，由于吸附剂对溶液中所含各种有机物的吸附能力是不同的，所以最易吸附的留在上层，最难吸附的留在下层，不吸附的則随溶剂流入收集瓶中，当溶液滴完后，可以用适当的溶剂冲洗，倘若这些有机物是有顏色的，就可以看見吸附管中已經形成几个色层。将这些色层分开，分別用适当的溶剂抽提，就可以得到純品。倘若要分离的有机物是没有顏色的，那末可以用一根石英管作为吸附管，当溶液滴完，也和上面一样用适当的溶剂冲洗后，将管在水銀灯下照射，就可显出一层层不同顏色的螢光。按照螢光不同的色层，加以分开，分別提取之。

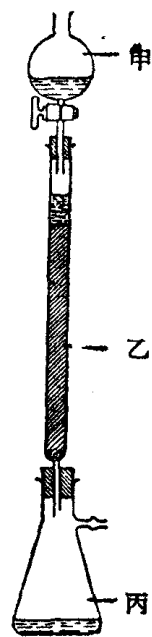


图4 色层分离装置

2. 物理常数的測定 用上述各种方法可以提純有机物，但是怎样才算提純呢？如何来肯定它的純度呢？那就需要測定这些有机物的物理常数，因为每一个純的有

有机物，都有一定的物理常数，如熔点，沸点等。現在把这些物理常数和純度的关系，以及測定方法簡述如下：

(一) 熔点：測定熔点的仪器如图：

(甲) 是一个长頸圓底燒瓶或燒杯，內盛濃硫酸。

(乙) 是一根試管。

(丙) 是溫度計，先将欲測定的有机物仔細的納入一支一头封閉的毛細玻璃管中，将它縛在溫度計上，使有机物

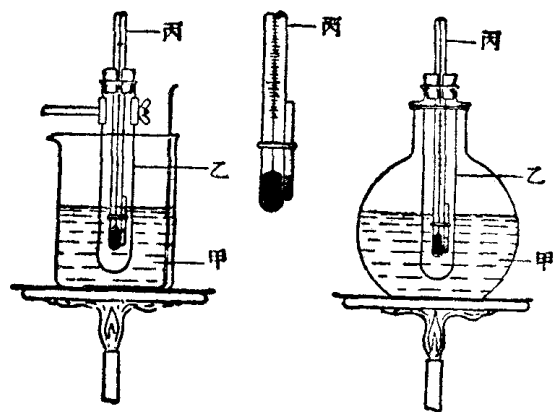


图5 熔点測定装置

貼近溫度計的水銀球，然后納入試管，下面徐徐加热。达到一定温度时，毛細管內有有机物突然熔化，倘該有机物是純的，則从开始熔化至熔化完毕是很快的。而且熔化温

度正是該有机物的熔点。倘若不純，那末熔化时的温度就比純物質的熔点低而且熔化得慢，一般总有温度界限（从开始熔化到熔化完的温度間隔，所以施行上节所述的种种提純方法时，每多提純一次就可以看出熔化温度逐漸接近純物熔点，而且界限也逐漸变小。借測熔点的方法亦可証明二种熔点相同的物質是否属于一种物質。那只要将这二种物質混合，若熔点不变則是同一种物質。若是熔化温度降低則不是同一种物質。

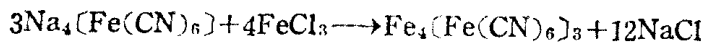
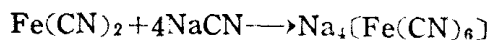
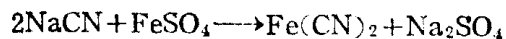
(二) 沸点。測定沸点最簡單的方法，可以用上节所述的蒸溜儀器，当瓶內液体沸騰蒸出，溫度計达到一定温度不变时，就是該物質的沸点。倘若該物質不純，那末蒸出时温度有时比它的純物沸点高，有时比它的純物沸点低。測定沸点和大气压很有关系，大气压低时，沸点也变低，大气压高时，沸点也升高，所以測定沸点，一定要观察当时的大气压力，而且要保持不变。有些混合液体在一定的混合比例下，有一个恒沸点，例如 95.57% 乙醇和 0.43% 水的混合液体，就有一个恒沸点 78.15°C，遇到这种情况就不能用蒸溜法来提純，因为蒸溜出来的液体，仍是原来的混合比例。

3. 有机化合物的分析 要研究的有机化合物先經過上面提純手續，并証明已經提純后就可进行分析，和无机化学一样有机化合物的分析也有定性分析和定量分析两种。为了分析样品极少的有机物还有微量分析法，茲分述如下：

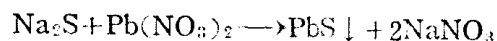
(一) 定性分析：有机化合物中含元素的种类不多，通常总是分析 C、H、O、N、S、Cl、Br、I、P、As 等。

(1) 碳和氢：要証明一个样品是否有有机物的最簡單的办法就是把它放在磁皿中灼燒，倘若能燃燒变黑就証明有碳。要証明它含有氢可以将該化合物和氧化銅粉末放在一根試管中共热，有机物便氧化成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ，若将所发生的  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  先导入无水硫酸銅中，呈藍色即証明有水，亦即該有机物中含有氢，再将該气体导入清彻的  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  溶液中，若变混浊即証明該有机物中含有碳。

(2) 氮：有机物与金属鈉或鉀灼燒时，有机物中的碳和氮就和鈉或鉀化合成氰化鈉或鉀，利用这一特性来作氮的定性試驗。将有机物和一小块金属鈉或鉀納入試管中，小心灼燒至紅热，打破試管，用热水浸出，滤去不溶物，加几滴硫酸亞鉄和硫酸鉄溶液，再加几滴盐酸酸化之，即显出普魯士藍沉淀，倘若該有机物中含氮甚少，則溶液显綠，久置后亦有普魯士盐生成。这个試驗的全部化学反应如下：



(3) 硫：有机物中的硫与金属鈉同灼燒时就生成  $\text{Na}_2\text{S}$ ，所以要試硫，只要在上述試氮的滤液中加几滴硝酸鉛溶液就立即生成黑色沉淀：



(4) 卤素：最簡單的办法是拜耳斯坦(Beilstein)法：先将一根銅絲在无光的火焰上燒紅，然后沾一些有机物在銅絲头上，再放入該火焰中灼燒，便出現綠色的火焰。

这就证明有机物中含有卤素。因为有机物中卤素已变成卤化铜，具有挥发性，便使火焰变绿了。

也可以用下列方法来证明有机物中含卤素：即将有机物溶成乙醇溶液，然后加入一小块金属钠，钠遇乙醇即成乙醇钠和新生氢，这新生氢就和有机物中卤素反应变成卤化氢。卤化氢又与乙醇钠或过量金属钠反应生成卤化钠。然后加硝酸银就有卤化银沉淀。这是因为硝酸银只有遇卤素离子才变成卤化银而沉淀，原来的有机物中的卤素，因为不是离子状态，所以遇硝酸银不会生成沉淀。

(5) 磷砷等元素：将有机物和一份硝酸钾，二份碳酸钠在高温下灼烧，使彻底氧化，然后按照无机分析方法分析其灼烧后残留物，就可以证明是否含有磷、砷等元素。

(6) 金属元素：将有机物放在白金片上高温灼烧，倘有烧不尽的残渣，可以按无机分析方法分析其残渣，就可得知它含有何种金属。

(7) 氧：一直到現在还没有简便方法可以作有机物中含氧的定性分析，目前有机物中含氧的测定，只有在依赖定量分析以后，将有机物中所含各项元素的百分含量相加，然后以100减去之，减得的差数即为氧的含量，倘若100减去各元素的百分含量总和后等于零，那末该有机物中就不含氧了。

(二) 定量分析：有机化合物经过上述定性分析后，已经知道它含有那些元素了，再进一步就要分析这些元素的含量多少，这就是定量分析。

(1) 碳和氢：这两个元素的定量分析是在一次实验中进行的。这个方法的原理和定性分析相同，就是用氧化铜使之氧化成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ，但是在定量分析中，样品必须称准重量，然后放在一根长管中与氧化铜一起加热，使之彻底燃烧，生成气体，用氧气流全部排出，先经过一个预先称准重量的氯化钙管，然后经过一个预先称准重量的石灰碱吸收器或钾碱球管。氯化钙吸收了  $\text{H}_2\text{O}$ ，石灰碱或钾碱吸收了  $\text{CO}_2$ ，从吸收后增加的重量，就可以计算出该有机化合物所含碳和氢的含量了，这个方法是1831年李比息(Liebig)所发明，故称为李比息法，所用的仪器如下图：

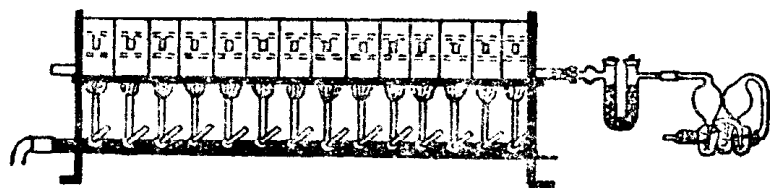


图6 燃烧炉

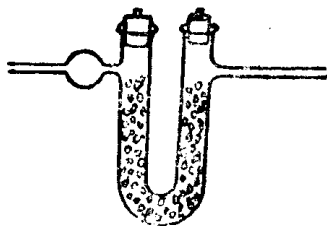


图7 氯化钙管

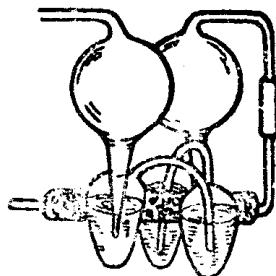


图8 钾碱球管





图9 燃烧管

分析方法略述如下：先在燃烧管(硬质玻璃)的一头装入一个短的铜丝卷子，然后在另一头装入一定量的粒状氧化铜(如图所示)，填紧后再装入一个铜丝卷子。另用一个白金的或磁的小舟皿，将样品称准重量在里面，连小舟皿安放在燃烧管中，把管子纳入燃烧炉。在铜丝卷的一头按上称准重量的氯化钙管和钾碱球管等吸收器，在样品一端接上氧气筒。燃烧炉是可以分段加热的，先将氧化铜烧至红热，同时通入氧气，再把小舟皿中的样品徐徐烧热。当样品受热，即行分解或蒸发，经过红热的氧化铜，就被氧化成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ，被氧气流排送入吸收器，等燃烧吸收完毕，再称吸收器，即得  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的重量。

倘若被分析的有机物中含有其他元素，则上述试验必须加以修正，譬如有机物中含有氮，经过上述试验变成氧化氮，如不加修正就会被钾碱吸收，影响分析结果，所以必须在管中放入还原的铜丝卷子，使已经生成的氧化氮还原成氮，就不会被吸收，也就不会影响碳氢的定量分析结果了。

试验结果可按下列方法计算

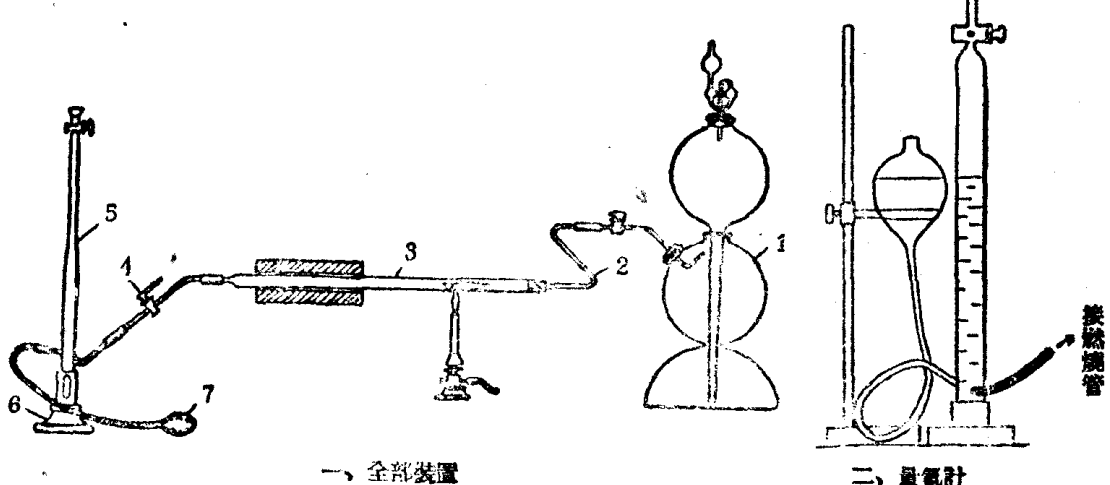
$$\text{CO}_2(44):C(12)=\text{称得的 CO}_2 \text{ 的重量}:x$$

$$x = \frac{12}{44} \times \text{称得的 CO}_2 \text{ 的重量。}$$

$$\text{碳在原样品中的百分数} = \frac{12 \times 100 \times \text{称得的 CO}_2 \text{ 的重量}}{44 \times \text{原样品的重量}}$$

$$\text{氢在原样品中的百分数} = \frac{2 \times 100 \times \text{称得的 H}_2\text{O 的重量}}{18 \times \text{原样品的重量}}$$

(2) 氮：常用的定氮法叫杜马(Dumas)法。就是将有机物与氧化铜共热，使之分解成为氮，然后测量氮的体积，来计算含氮量。这个方法的装置与碳氢测定装置相似，但是定氮不是在氧气流下进行，而是在  $\text{CO}_2$  气流下进行，生成的气体不是用  $\text{CaCl}_2$  和钾碱吸收，而是用量氮计测量的。兹将定氮所用的量氮计及燃烧管图示如下：



一、全部装置

二、量氮计