

高等学校試用教材

有机化学

上册

吴懋仪編

高等教育出版社

高等学校試用教材



有 机 化 学

上 册

吳 懋 儀 編

高等教育出版社

本书系根据苏联专家B. A. Друзь于1958—1959年在北京大学讲授“有机催化”课程的讲稿译成的。全书共十章，对于催化加氢、脱氢、水合、脱水、氧化、基于CO及H₂的合成、异构化、烷基化和催化裂化等有机催化反应都做了深入的重点介绍和理论上的探讨，并且还包括了他本人取得的一些研究资料，可供催化专业及基本有机合成方面的师生和有关研究人员参考。

书中一些图表符号的表达方式，大都按原始文献处理，未作全书统一编排，请读者注意。

本书的翻译整理工作，大部分是在专家回国之后才着手进行的。虽力求忠实于原讲稿，但因水平所限，难免仍有一些不妥和理解错误之处，希读者指正。

参加本书译校工作的有北京大学化学系有机催化教研室庞礼、张德芳、林峰治、徐克敏、张嘉郁、张山樵、杨锡尧诸同志。

有 机 催 化

B. A. 德 鲁 斯 著

北京大学化学系有机催化教研室译

*

化学工业部图书编辑室编辑（北京安定门外和平北路四号楼）

中国工业出版社出版（北京佟麟阁路丙10号）

（北京市书刊出版事业许可证出字第110号）

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行，各地新华书店经售

*

开本787×1092¹/₁₆·印张18³/₈·字数443,000

1962年12月北京第一版·1962年12月北京第一次印刷

印数0001—1,997·定价（10-7）2.55元

*

统一书号：15165·1833（化工-138）

序

这部教材分上、下两册。上册的内容基本上是依照教育部 1954 年頒布的高等师范学院教学大綱前二十四章編写的。这是有机化学的基本内容,在大綱中規定为必須遵照講授的。

本教材共分为七个部分:

第一部分——烴。

第二部分——脂肪族烴含卤素、氧、硫、氮的取代衍生物。

第三部分——立体化学:旋光异构現象。

第四部分——脂肪族烴含卤素、氧、硫、氮的多官能团化合物。

第五部分——芳香族烴含卤素、氧、硫、氮的取代物。

第六部分——重要的元素有机化合物。

第七部分——杂环化合物。

就内容的广度和深度來說,根据有机化学近年来的进展,它比部頒教学大綱略有增加。为了保証内容的完整性,这样的一些补充是有其必要的。在使用这教材时,教师須根据部頒的教学大綱斟酌取舍,規定必須講授部分。其他部分可根据具体情况指定給学生作为課外閱讀資料。就内容的系統來說,編者結合个人教学的体会也作了一些更动。在部頒的教学大綱中脂肪族和芳香族是混和編訂的。在本教材中两族的含卤素、氧、硫、氮四种元素的衍生物是分別介紹的;其他部分仍是混和的。但是課題安排的順序是使这部教材也可以作为混和系統来用。如将第五部分(芳香族的)提前与第二部分(脂肪族的)合并就得到一个完全混和的系統。在本教材中将这两部分分开編写,主要是为了能更好地突出两族的一些族性。如若在學習第五部分的同时,也适当地复习第二部分,則两种系統的优点可以兼顧。

为了使學生能更好地全面地了解有机化学的内容,因此本教材分章較細。重要的課題中的化合物都作系統的介紹,次要的則只作重點的介紹。但是,关于次要的化合物也着重对于它們类型作了簡單全面的介紹。例如脂肪族含硫化合物,含磷和含砷的化合物,有机金屬化合物等次要化合物的分章中都分別作了各类化合物的全面介紹。这主要是使學生对于次要的化合物也能获得較广闊的視野,并且可以从重点中看到各类有机化合物之間的关系,从而掌握有机化学的全貌。

在部頒的教学大綱中旋光异构現象是附在甘油醛一节中講授的。在本教材中将它独自編为一章,内容沒有十分增加,但是介紹比較系統。旋光异构現象是有机化合物普遍特性中的一种重要特性,为了突出这一点,因此考虑将它另編一章較好。

下册的内容是以部頒教学大綱第二十五至二十九章为基础。介紹的是一些主要类别的天然有机化合物,以及有机合成在理論上和在工业上的成就。由于有机化学这一課程規定時間的限

制,这一部分教材在部頒教学大綱中規定可以結合具体情况予以适当精簡,并不要求学生来全面学习。尽管这样,对于培养一个具有丰富有机化学知識的中学教师來說,这一部分教材内容还是十分重要的。学生还应当从課外閱讀中,通过自学来逐渐掌握它。为此,本教材的下册編写的目的是給学生一些課外閱讀的資料。它的内容是以部頒大綱的这一部分为基础的,但是作了較多的补充。如若采用它为教材,教师可根据部頒大綱的要求以及具体情况作为取舍原則。

由于有机化合物命名原則尚未統一,在这部教材中化合物的名称不免有一些不恰当的地方。此外在人名譯音方面,因为没有統一原則可从,因此有許多不一致之处,同时又不能与其它教材中的取得一致。这些存在的問題希望将来能从統一原則上取得改进。

这本教材曾經過有机化学教研組朱竟奇、顧卓民、楊玉秋、朱純洪、汪大緒、俞福元、孙登甲、鄒玉珍等同志审閱和多次的討論。他們除了帮助减少許多錯誤之外,还提供許多修改的意見,使教材在科学性和系統性上得以提高不少。編者謹对这些同志致以深厚的謝意!

但是,由于編者水平和經驗的限制,这部教材中还需改正和提高之处必然很多。希望使用教材的教师和同学来提供更多宝貴的意見,使这部教材能获得进一步的改善和提高。

吳懋儀

南京师范学院化学系有机化学教研組

1958 年 2 月

上册目录

序	7
緒論	1

§0-1. 有机化学研究的对象	1	§0-5. 研究有机化合物的步骤和方法	5
§0-2. 有机化学的发展	1	§0-6. 有机化合物的分类	10
§0-3. 布特列洛夫学说	2	§0-7. 有机化合物的天然来源及其利用	11
§0-4. 有机化合物的特点	4	复习提纲和习题	12

第一部分 烃

第一章 烷烃	14	§3-3. 物理特性	64
§1-1. 分子组成和分子结构	14	§3-4. 制法	65
§1-2. 碳原子的结构和其化合键的形成	23	§3-5. 乙烷的特性和用途	67
§1-3. 命名	26	复习提纲和习题	73
§1-4. 物理特性	29	第四章 脂环烃	73
§1-5. 化学反应	31	§4-1. 命名	74
§1-6. 制法	36	§4-2. 分子组成和分子结构	75
复习提纲和习题	38	§4-3. 物理特性	82
第二章 烯烃	39	§4-4. 化学反应	83
§2-1. 分子组成和分子结构	39	§4-5. 制法	84
§2-2. 命名	44	复习提纲和习题	85
§2-3. 物理特性	45	第五章 芳香族烃	86
§2-4. 制法	46	§5-1. 苯	86
§2-5. 化学反应	49	§5-2. 苯的烃基取代物	94
§2-6. 二烯烃和多烯烃	54	§5-3. 苯的稠环类	99
§2-7. 共轭型二烯烃	55	复习提纲和习题	104
§2-8. 共轭双键化合物的结构	56	第六章 煤和石油	105
§2-9. 一些重要的烯烃	58	§6-1. 煤	106
§2-10. 天然橡胶	60	§6-2. 石油和天然气	110
复习提纲和习题	61	天然气 石油	
第三章 炔烃	62	§6-3. 高辛烷值液体燃料的制造	115
§3-1. 分子组成和分子结构	62	复习提纲	116
§3-2. 命名	64		

第二部分 脂肪族烃含卤素、氧、硫、氮的取代衍生物

第七章 脂肪族烃的卤代物	117	§7-5. 化学反应	121
§7-1. 分子组成和分子结构	117	§7-6. 一些重要的卤代烃	123
§7-2. 命名	118	§7-7. 氮代衍生物	125
§7-3. 物理特性	119	§7-8. 一些重要的氮代烃	126
§7-4. 制法	119	复习提纲和习题	128
		脂肪族的含氧化合物	127

第八章 醇	129	§ 11-4. 制法	173
§ 8-1. 分子組成和分子結構	129	§ 11-5. 化学反应	174
§ 8-2. 命名	131	§ 11-6. 一些重要的羧酸	177
§ 8-3. 物理特性	132	复习提綱和習題	181
§ 8-4. 制法	133	第十二章 羧酸的酰基衍生物	182
§ 8-5. 化学反应	136	§ 12-1. 酰卤	182
§ 8-6. 一些重要的醇	140	§ 12-2. 酸酐	185
复习提綱和習題	143	§ 12-3. 酯	186
第九章 醚	144	§ 12-4. 原酸和原酸酯	188
§ 9-1. 命名	145	§ 12-5. 酰胺	189
§ 9-2. 物理特性	145	§ 12-6. 油、脂、蠟	191
§ 9-3. 制法	146	§ 12-7. 干性油	193
§ 9-4. 化学反应	146	§ 12-8. 油脂的加氢硬化	193
§ 9-5. 一些重要的醚	147	§ 12-9. 肥皂——油脂的皂化	194
复习提綱和習題	149	复习提綱和習題	195
第十章 脂肪族的醛和酮	149	第十三章 原碳酸和碳酸的衍生物	196
§ 10-1. 分子組成和分子結構	149	§ 13-1. 原碳酸的衍生物	196
§ 10-2. 命名	150	§ 13-2. 碳酸的衍生物	197
§ 10-3. 物理特性	151	复习提綱和習題	202
§ 10-4. 醛的制法	152	第十四章 脂肪族含硫的化合物	203
§ 10-5. 酮的制法	153	§ 14-1. 命名	203
§ 10-6. 化学反应	155	§ 14-2. 一些較普通的含硫化合物	205
§ 10-7. 一些重要的醛和酮	156	复习提綱	207
复习提綱和習題	167	第十五章 脂肪族含氮的化合物	208
第十一章 脂肪族的羧酸	168	§ 15-1. 脂肪族硝基化合物	209
§ 11-1. 分子組成和分子結構	169	§ 15-2. 脂肪族胺	211
§ 11-2. 命名	170	§ 15-3. 脂肪族含氮基化合物	215
§ 11-3. 物理特性	171	复习提綱和習題	223

第三部分 立体化学——旋光异构現象

第十六章 立体化学——旋光异构現象	255	§ 16-5. 旋光异构体的符号	230
§ 16-1. 旋光性及其測定	223	§ 16-6. 分子中含有不同数目的不对称碳原子的旋光异构体	230
§ 16-2. 旋光性与分子結構的关系	227	§ 16-7. 外消旋体的分离法	233
§ 16-3. 碳原子及四面体的不对称性的辨别	228	复习提綱和習題	234
§ 16-4. 四面体的构型和平面投影式	229		

第四部分 脂肪族含卤素、氧、硫、氮的多官能团化合物

第十七章 碳水化合物	236	复习提綱和習題	254
§ 17-1. 碳水化合物的分子組成和分类	236	第十八章 脂肪族取代酸	256
§ 17-2. 自然界中存在的碳水化合物	237	§ 18-1. 卤代酸	256
§ 17-3. 葡萄糖	238	§ 18-2. 羧基酸	260
§ 17-4. 果糖	243	§ 18-3. 一些重要的羧基酸	262
§ 17-5. 二糖	249	§ 18-4. 醛酸和酮酸	263
§ 17-6. 多糖	251	羧酸——乙二酸 丙酸	

§ 18-5. 脂肪族氨基酸	270
§ 18-6. 蛋白質	277
§ 18-7. 多肽	277

§ 18-8. 蛋白質的結構	279
复习提綱和習題	282

第五部分 芳香族經含鹵素、氧、硫和氮的取代衍生物

第十九章 芳香族經取代反应的規律284

§ 19-1. 苯的取代物的异构現象和命名	284
§ 19-2. 苯环(苯、萘、菲)取代物的异构現象和命名	287
§ 19-3. 苯的取代反应的規律——定位規則	287
§ 19-4. 萘的取代反应的定位規則	290
§ 19-5. 定位規則的理論解釋	292
复习提綱和習題	295

第二十章 芳香族經的鹵代物297

§ 20-1. 物理特性	297
§ 20-2. 制法	298
§ 20-3. 化学反応	300
复习提綱和習題	305

第二十一章 芳香族磺酸307

§ 21-1. 物理特性	307
§ 21-2. 制法	307
§ 21-3. 化学反応	310
复习提綱和習題	314

第二十二章 芳香族硝基化合物314

§ 22-1. 物理特性	314
§ 22-2. 制法	316
§ 22-3. 化学特性	317
复习提綱和習題	321

第二十三章 芳香族胺以及重氮和偶氮

化合物322

§ 23-1. 芳香族胺	322
§ 23-2. 芳香族胺的物理特性	323
§ 23-3. 芳香族胺的制法	324
§ 23-4. 芳香族胺的化学特性	326
§ 23-5. 重氮化合物的分子結構	331
§ 23-6. 重氮化合物的化学特性	333
复习提綱和習題	338

第二十四章 酚339

§ 24-1. 物理特性	340
§ 24-2. 制法	342
§ 24-3. 化学特性	344
复习提綱和習題	350

第二十五章 醌352

§ 25-1. 物理特性	355
§ 25-2. 制法	355
§ 25-3. 化学特性	357
复习提綱	359

第二十六章 芳香族醇、醛、酮、酸360

§ 26-1. 物理特性	360
§ 26-2. 制法	361
§ 26-3. 化学特性	367
§ 26-4. 一些重要的芳香族醇、醛、酮、酸的衍生物	374
复习提綱和習題	382

第六部分 重要的元素有机化合物

第二十七章 含磷和含砷的有机化合物 ...385

§ 27-1. 磷和砷与碳直接化合的有机化合物	385
§ 27-2. 磷族的有机衍生物(磷与碳不直接化合的有机化合物)	390
复习提綱和習題	392

第二十八章 有机硅化合物392

复习提綱	397
------------	-----

第二十九章 有机金屬化合物397

§ 29-1. 鎂的有机化合物	399
§ 29-2. 鋁>硼>硅基化合物	400
§ 29-3. 鋇的有机化合物	403
§ 29-4. 鈉的有机化合物	404
§ 29-5. 鋅的有机化合物	404
§ 29-6. 四乙基鉛	405
§ 29-7. 脂肪族的游离基	405
复习提綱和習題	406

第七部分 杂环化合物

第三十章 杂环化合物408

§ 30-1. 命名	410
§ 30-2. 具有芳香族特性杂环的电子結構	411

§ 30-3. 氧杂茂(呋喃)及其衍生物	412
§ 30-4. 硫杂茂(噻吩)及其衍生物	415
§ 30-5. 氮杂茂(吡咯)及其衍生物	413
§ 30-6. 胍族化合物	418

§ 30-7. 氧杂蒽、硫杂蒽、氮杂蒽	421	§ 30-11. 噻类, 含氮多杂苯类	431
§ 30-8. 氧杂苈和氧杂萘	423	§ 30-12. 噻吩	432
§ 30-9. 氮杂苯和氮杂萘	425	复习提纲和习题	434
§ 30-10. 唑类, 含氮多杂茈类	429		

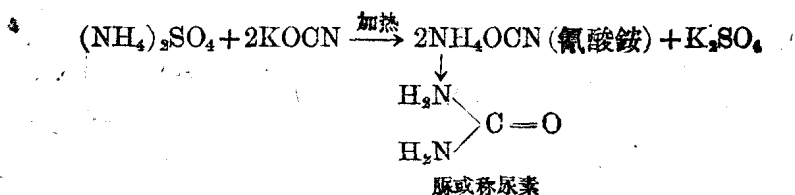
緒 論

§ 0-1. 有机化学研究的对象

有机化学是化学科学的一个部門。就研究的对象來說有机化学与无机化学是两个并行而有密切关系的学科。它們研究的对象是物質世界的两个部分,分別称为有机物質和无机物質。

在十七世紀的七十年代里,当物質最先被分为有机和无机的两个类别时,人們尚不認識物質世界的統一性。当时人們認為生命体中的物質是借助一种所謂“生命力”而生成的。这些物質就称为有机物質。无机物質則相反,它們毋需借“生命力”以生成,因此称为无机物質。所謂“生命力”是神秘的,是人們不能掌握的。以“生命力”来区分物質,將物質世界划分为两个不能統一的部分,这样的非統一观点統治了人們的思想,直到十九世紀卅年代。

在 1828 年德人烏勒發現了如下的反应:



烏勒的原意是要制备氰酸銨(NH_4OCN),但是結果得了脲。脲是人体新陳代謝的产物,是在生命体中制造出来的物質,而烏勒却用了礦物質 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \text{ 和 } \text{KOCN}]$ 在生命体外制造了它。烏勒的这一个合成說明了物質世界的統一性。由于这个反应以及其它具有同样意义的反应的發現,有机和无机物質划分的意义也便随之而变更了。

有机化合物都含有碳。这是从十八世紀的七十年代起,就已被人們所注意了。当时拉瓦錫建立了燃燒分析法,使有机化合物在組成上普遍都含有碳的这一个特点得以明确。由于有机化合物的这一个特点,即在烏勒合成了脲之后,人們仍旧把它們归为一类,称为有机化合物。但是这时有机化合物的涵义已經有了本質上的变化。这时有机化合物是指含碳的化合物。它們在特性上虽有不同于无机化合物之处,但区别只是組成上的反映,沒有本質上的不同。有机化学的所以成为一門独立科学,主要是由于有机化合物数量多,而且在特性上自成一类的地方很明显。但是有些含碳的化合物,如二氧化碳、一氧化碳以及碳酸盐等和典型的无机物極相类似,因此列在无机化学中討論。这便充分說明含碳化合物与其他化合物之間沒有一个絕對的界限。

§ 0-2. 有机化学的發展

自古以来人們即已知道如何利用自然界中的有机物質,并还知道根据自己的需要作一些适

当的加工改造。可是人們通过这样的生活实践所获得的有关有机化合物的知識，因为缺乏理論的指导，在很長的时间內，没有得到应有的發展。

罗蒙諾索夫在 1748 年最先用天秤作为研究物質变化的仪器，为定量化学奠定了基础，提出了化学中最基本的一个定律，即物質不灭定律，使研究物質变化的工作达到成为一門科学的开始。当时，在欧洲由于生产力的發展使社会走向資本主义时期。这时期中化学工业逐漸發展上升，并向化学理論提出更高的要求，而化学科学随着新理論的成立，进入了較高的阶段，对于生产的繼續發展和扩大起着更新的作用。这便是有机化学發展的程序。

有机化学这样向前推进之时，在 1828 年之前，由于受到生命力唯心学說的阻碍，进展得很緩慢。在烏勒合成了脲之后，有机合成才得大踏步地向前推进。齐宁在 1842 年合成了苯胺，柯柏在 1848 年合成了醋酸，貝富拉弟在 1854 年又合成了脂肪。这样接踵而来的一些合成的成就使有机化学更快地發展起来。

到 1861 年，有机化学就进入了一个更新的阶段。俄国布特列洛夫提出了第一个全面的关于物質化学結構的唯物学說。自此之后，有机化学就在这个理論的指导下更快地前进。布氏常被推为有机化学的創始人。布氏学說在有机化学中的重要性由此可以想見。

在二十世紀的三十年代里，在資本主义的国家中（英、美）發展了与布特列洛夫学說相对抗的一种唯心的有关物質結構的学說，称为共振論。这个学說虽在資本主义国家尚是存在的，但在 1951 年在苏联对它曾經开展了全面的批判。

我国是一个文化历史悠久的国家。在發展自然界中的有机物質的用途方面，如制糖、釀酒、制醋、染色以及本草生藥的研究等方面在我国人民生活中早已取得重要地位。在約公元 105 年，我国制造了紙，对于世界文化起了很大的贡献。但是由于長久处在封建主义、資本主义及官僚資本主义的压迫下，生产力不能得到發展。仅仅从生活經驗中所取得的一些有关有机物質的知識，不能对理論的發展提出要求，所以有机化学在我国長期沒有得到發展。

解放以来，在党和人民政府的领导下，在新的經濟制度下，生产力已經大为解放。許多重要工业都已走向正軌。現在科学院又訂出了向科学进軍的远景规划，指导科学向前推进的方向。在这样地大物博的土地上，千千万万热爱祖国、热爱劳动的人民在党和人民政府的领导下将会献出偉大的力量使化学工业和祖国的科学事业走向一个光明的前途。

§ 0-3. 布特列洛夫学說

布特列洛夫的关于物質的化学結構学說是当有机化学实验以及理論資料都有了相当的积累时，在 1861 年提出的。这个学說是唯物主义战胜唯心主义的一个重要总结。

布特列洛夫首先肯定的是原子和分子的真实存在。他認為分子和原子是可憑“普通的观察、实验和思維的方法为我們所認識的”。所謂真实存在即指每一个原子或每一个分子只能有一个一定的結構。分子的結構虽可以用式子表示出来，但是式子有局限性，往往不能表示分子結構的全面。

根据布特列洛夫学說，一定的分子是由組成元素（相同的或不同的）的一定数量的原子組合

而成。組合这个分子的原子以一定的秩序以及一定的化学鍵相互結合着。分子的特性是分子結構全面的反映。当一个分子經過一个化学变化时,从表面看来,受影响的只是其中的某一个化学鍵。但是實質上它是这个分子整体特性的集中表現。不認識这一点勢必要将一个分子的化学結構与它的模型看为完全同等了。在一个实际存在的分子中,它的每一个原子,不論是直接或間接相結合的,都是相互影响着的;但是一个机械的模型中的各部分不是有机地联系着的。它不是一个有机的整体。

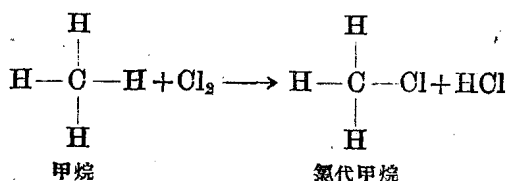
物質的特性反映其分子的化学結構。这就是說,分子的化学結構决定其特性。这里必須指出的是:物質的化学結構是第一性,而其特性是从生的,是第二性的。研究一个物質的分子結構时往往是从已知的特性来推导其結構的。从特性推断結構是研究方法上的一种程序。它只能用在掌握了結構与特性之間的規律性关系之后,若不意識到这一点,便是把特性当为第一性了。

布特列洛夫的化学結構学說肯定分子結構的單一性及其可知性。同时也批判了当时的一些化学家所倡議的不可知論的唯心观点。当时德国的一个著名的化学权威凱庫勒認為苯分子可能有八个不同的結構。这便意味着苯分子結構的不可知了。

布特列洛夫的化学結構学說肯定了分子内部結構的規律性。从而使其成为有机合成化学中的指导思想。分子的化学合成只能在掌握分子結構的知識上进行。这正如有了机器的圖样才能照着它制造机器一样的意义。

布特列洛夫根据他的結構学說預言了异构現象的存在。在任何一个化合物的分子中各原子依其一定的化合价循着一定的次序与其它原子相結合。布氏指出同一組的原子依照这样的規律可以結成不同的次序,也便是不同的分子类型。这个現象称为异构現象。由于它的存在,許多不同的化合物具有同样的組成以及同样的分子式。布氏不特作了理論上的推测,他还合成了这些异构体,驗證了他所提出的理論。

布特列洛夫当时認定碳原子的化合价是四,并且这四个价是同等的。因此以一个卤原子取代甲烷中的任何一个氢原子,只能得一种产物:



氯原子有取代甲烷分子中任何一个氢原子的可能性。由于这些氢原子的同等性,在任何情况下只能获得一种氯代甲烷。在它的式子中将氯原子写在碳原子的上、下、左、右都是一样。

布特列洛夫又認為碳原子的四价不是列在一个平面上。甲烷以及氯代甲烷这些分子实际上不是像紙上所写的平面形状。其中的原子是处在三度空間之中。可以想像的是,含一个以上碳原子的化合物的分子形状則更复杂。

原子相互結合所构成的鍵的鍵性是决定化学結構的重要的一面。布特列洛夫虽則很清楚地指出了这一点,但是由于缺乏对原子結構的知識,对于鍵的本質沒有給以具体說明。二十世紀以

来,当原子结构的知識积累起来之后,化合鍵的鍵性才得到了一定的了解,使布氏学說得以充实,意义更为深化。

布特列洛夫的学說随着化学的进展不但得以充实,有些地方还得到了修正。在当时碳原子的化合价認定是四。現在許多事实証实碳也能以二价化合。

总之,依照布特列洛夫学說,一定化合物的分子中的原子是按照其化合价,以一定的次序相互結合着。除了原子相互結合的次序之外,决定化学結構的还有化合鍵的鍵性。化学結構說明分子是一个有机整体,其中每个原子,不論是直接或間接結合着的,彼此之間是相互影响,相互制約的。

§ 0-4. 有机化合物的特点

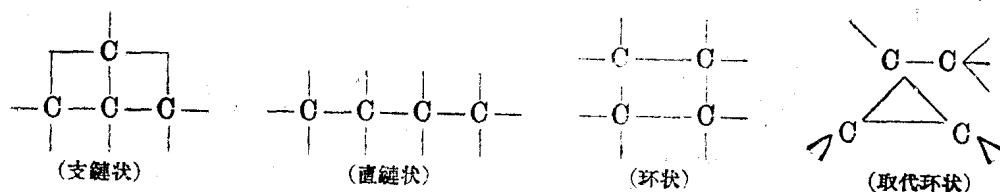
組成和結構方面: 由于有机化合物的数目很多,而且在不断地增長,目前有机化合物实际数目是难以精确地估計的,一般認為它已經达到三百万左右。在天然有机化合物中所含元素除碳之外普通的有氢、氧和氮这三种。这些化合物对于人类起着重要的作用,因此这四种元素在有机化合物中称为“有机原”。含有非有机原元素的有机化合物称为“元素有机化合物”。它們的用途正在日益扩大。許多的金屬和非金屬元素的化合物都能由人工的方法制成。其中有一些为量虽少,但重要性却很大。元素有机化合物的化学工业現正在迅速地發展着。

有机化合物的分子量在最大和最小分子之間悬殊很大。最小的分子有如甲烷 CH_4 。最大的分子則很大,每个可以包括千数以上的原子个数。例如血色素的分子式是 $(\text{C}_{125}\text{H}_{1166}\text{O}_{208}\text{N}_{203}\text{S}_2\text{Fe})_n$ 的值尚未确定。

有机化合物依其組成分屬为一些不同的系列。同一系列的化合物共有同一的分子通式,如甲烷所屬的系列的分子通式是 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 。

从分子的結構上来看,有机化合物的一个特点是不同結構的化合物可以共有同一个分子式。这些化合物彼此称为同分异构体。例如 C_4H_{10} 是代表两个不同化合物的分子式。这种异构現象在有机化合物中普遍存在。由于同分异构現象的存在,表示一个有机化合物时必须用其結構式。例如乙醇的分子式是 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 。但这个分子式代表两个化合物,因此表示乙醇須用它的結構式: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 。

造成有机化学中的同分异构現象的原因有数种。其一是由于碳原子可以相互結合的本性。碳原子相互結合,可以构成鏈形或环形。鏈有直的或分枝的;环有大,有小。例如四个碳原子可以构成如下四种形状,它們彼此称为碳干异构体:



同分异构体除了碳干的类型之外,其他的将在有关各章中再加介紹。

物理特性方面：有机化合物的熔点比较无机化合物的为低，一般都在 250° 以下，少数的达 300° 左右，極个别的超过 300° 。

有机化合物的沸点一般也不高，这表示它們一般具有相当的蒸气压力。很多液体呈油腻性狀。

除了少数化合物，如醇、羧酸等类外，一般的水溶性極低。

一般化合物对热和光都不甚稳定，在空气中易变色，不易于儲备。有机化合物与空气混和时在某些情况下常起爆炸現象。

化学特性方面：多数有机化合物易于燃燒。有一些蒸气在較低温度时即能着火——低着火点。使用这些化合物时須注意不使其接近高温。

有机化合物反应的速度一般很低。它們的反应不象无机化合物的反应那样迅速，往往須用几个小时，甚或几天来完成一个反应。在少数情况下，反应時間甚而可以超过一年或几年以上。这些極緩慢的反应自然没有什么实际意义。为了催速反应的速度，一般的反应都必須加热或用催化剂。但也有一些反应进行得很猛，使反应往往呈爆炸現象。

許多有机化合物的反应往往包括很多步驟。一个反应历程中的这些步驟常称为反应的机构即反应进行的实际情况。探討化学反应的机构不是簡單的工作。因此对于一般的反应來說，往往只用一个方程式表示变化的总結果，而不能表示反应进行的具体步驟，即其机构。

有机化合物的反应很多都有副作用。反应的产量难以达到理論的百分率。副作用表示参加反应的分子能在同一情况下进行不同的作用，或者說分子中有不同的化合鍵同时起着变化。在某些情况下造成产量很低的原因就是由于作用物質在反应一些的条件下遭到了破坏。

由于副作用的普通性，在有机化合物的反应方程式中往往只記錄主要产物。方程式不加以平衡。

当无机化合物进行反应时，在作用物質相互接触的当时反应立即發生。这些反应一般毋需用热或催化剂，而且产物的产量接近理論的百分率。无机物質的反应多是离子式的，而有机物質的反应則多是非离子式的。这便是造成两种物質反应区别的基本原因。在离子反应中离子以异电相吸的作用相結合，因此反应是立刻进行，而且是比較容易进行的。有机化合物中的化合鍵是共价性的，这些化合物的反应必須包括鍵的破裂。破裂一个鍵須用一定的能量，因此有机化合物的反应是較緩慢的，必須配备适当的条件以保証必要能量的供应。

§ 0-5. 研究有机化合物的步驟和方法

研究有机化合物的步驟和方法应当取决于其研究的目的。有系統地研究一个有机化合物当以認識其分子結構为目的。結構决定特性。了解了一个分子的結構，从而可以推异其特性并加以驗證。掌握了一个化合物的特性之后才能很好地發展其用途，才能达到研究一个化合物的最終目的。对于任何一个化合物來說，要完成这样一个研究的过程，以达到最終的目的，不是一件簡單的事。它需要集体的力量，往往要很長的時間。一个人的工作往往只能做到全面的一个部分，而且只是一个極小的部分。

要認識一个化合物的分子結構，其完整的过程包括两种方法。它們也可以視作一个方法的两個步驟：(一)分析方法，(二)合成方法。分析方法包括鑒定組成的元素，測定百分組成和分子量以及分析分子中各原子結合的情况。合成方法必須在分析方法获得初步結果之后来进行。它的目的是要驗證分析方法的結果以肯定被研究化合物的分子結構。若以元素为原料以合成一个化合物，这个合成方法称为完全合成法。合成方法也可以是利用結構已經确定的原子团的化合反应。这样的合成就不是从最簡單的單体原子做起。

分析方法包括一系列的过程。它的主要步驟如下：

提純

元素定性分析 }
元素定量分析 } —→ 實驗式

分子量的測定 —→ 分子式

分子結構的測定 —→ 結構式

提純：任何一个化合物，不管它是取自自然界中或为人工合成的，往往混有雜質，研究时必须加以提純。提純的方法有多种。如为气体物質則使其通过适当的液体以除去其中雜質。这往往是一个化学的方法。提純固体最常用的方法是重結晶。遇蒸汽压很高的化合物也可用升华法。这些都是物理方法。液体的提純常用蒸餾法以及萃取法。这些方法也是屬於物理性質的。气体、固体和液体也都可以用色層分析法提純。

檢驗一个化合物是否純淨的方法取决于化合物的状态和性質。固体通常測定其熔点，液体則測定其沸点。气体或是使其液化，然后作为一个液体来处理，或是重复它的定量分析直至能够得到恒定結果。以上这些方法都各有其一定的局限性。

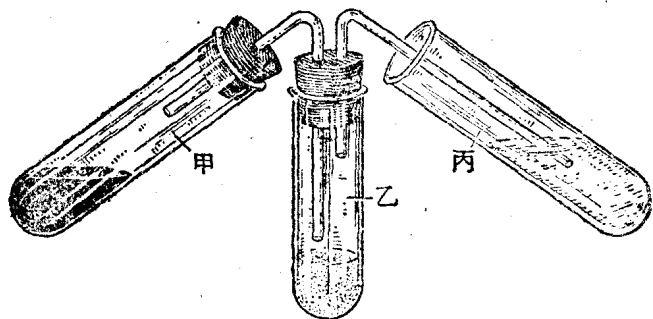
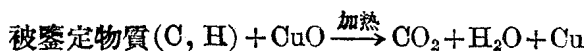


圖 1. 鑒定碳和氫的裝置圖。

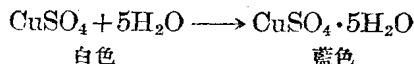
元素定性分析：

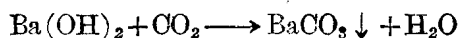
1. 碳和氫的鑒定：鑒定碳和氫的方法是一并进行的。将被鑒定的純物質与氧化銅粉末相混和，放入圖 1 的甲管中。氧化銅是作为氧化剂。在乙管中盛有不含結晶水的白色或灰白色的硫酸

銅，它是由普通藍色硫酸銅在磁坩堝中經過灼燒制得的。在丙管中裝有氫氧化鈣或氫氧化鋇的溶液。加热甲管，其中被分析的物質即进行分解、氧化，所含的碳轉变为二氧化碳，氫則轉变为水。



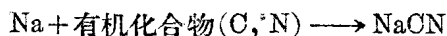
反应进行时，黑色的氧化銅逐渐显出金屬銅的顏色。当产物通过乙管时，水蒸汽使无水硫酸銅变为藍色，恢复为帶有結晶水的化合物。二氧化碳使丙管中氫氧化鋇生成白色沉淀：



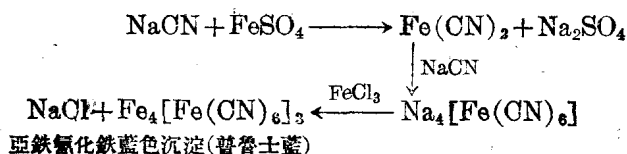


2. 氮的鑑定：鑑定有机化合物中的氮时，主要是使其首先变为一个氰基（—CN），然后用无机化学中分析氰类化合物的方法加以鑑定。

將少量化合物放入一干燥試管中。加入一小塊新切出的純鈉。加热使两者熔和。如在被鑑定的物質中含有氮，当即有以下反应：



將燒熱的試管的末端小心地浸入盛有少量蒸餾水的小研鉢中。試管当即破裂，NaCN 即溶于水中。在实际操作中須注意未作用完所余下的鈉与水接触时的爆炸。將此溶液過濾，濾液導入另一清潔的試管中。加入几滴硫酸亞鐵溶液和三氯化鐵溶液，然后再加入盐酸使成酸性。如有藍色出現，随之并有沉淀产生，即表示氮的存在。



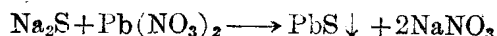
以上方法很灵敏，即使很少量的氮也可以檢出。

含較高成分氮的化合物在小心熔热或燃燒时，可以放出一种象皮毛被燒时的气味。这是一个粗糙的鑑定方法。只有在得出正結果时才有可靠性。

3. 硫的鑑定：鑑定硫的方法首先也是使其与鈉作用成为无机化合物中硫的存在形式：



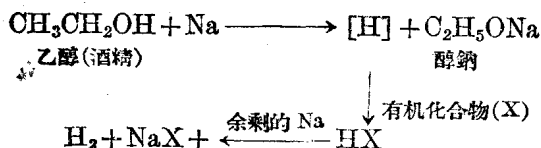
取得硫化鈉之后，加入 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液。如有黑色沉淀即表示有硫存在。



4. 卤素的鑑定：鑑定卤素的方法首先是使其成为离子状态，然后利用其与銀离子 Ag^+ 作用成沉淀的現象以檢出卤素。

使卤素离子化的方法有数种：1) 与鈉熔和而化合成成为鈉盐，步驟如上。2) 用純石灰分解以得鈣盐。此种方法是将少量被鑑定物質加在灼熱的石灰上，冷却后加水，用硝酸酸化后過濾，然后在濾液中加入硝酸銀。如有沉淀，表示有卤素存在。由沉淀的顏色可以区别氯、溴、碘。

有机化合物中的卤素也可用还原剂先还原为 HX ，然后轉变为 NaX ，最后用 AgNO_3 沉淀出 AgX 。所用的还原剂是酒精与鈉作用所放出的氫。將少量被鑑定的化合物加入酒精中，然后加入小塊新切开的鈉，还原反应即循以下步驟进行：



用硝酸酸化以上的溶液，再加入硝酸銀。如有沉淀产生，即表示卤素的存在。

另一个較簡便的鑑定卤素的方法，是将在火中灼熱过的銅絲或銅塊加上極少量的被鑑定物

質,放在火焰中加熱。火焰如呈綠色,表示化合物中含有鹵素。此法如得負結果,可以斷定沒有鹵素存在。但正結果也可能是由於空氣中含鹵素雜質所致。

元素定量分析: 元素定量分析应当在定性分析基础上进行。定量分析中所用的化学反应与定性分析中所用的很相似。

1. 碳和氫的測定: 碳和氫的定量分析也可以同时进行。取一定量的被鑒定的物質放在一个特別的定量分析仪器中燃燒。用氯化鈣吸收所得水氣。又用氫氧化鉀溶液吸收二氧化碳。稱量这两个吸收器在燃燒前后的重量,即得水和二氧化碳的重量。从这些結果再計算化合物中碳和氫各占的百分率。下例为分析某一个化合物的結果及百分率的推算:

實驗結果:

被鑒定化合物的重量.....0.3069 克

燃燒所得 CO_2 的重量0.5866 克(吸收在 KOH 溶液中)

燃燒所得 H_2O 的重量0.3622 克(吸收在 CaCl_2 中)

計算步驟:

$$1) \text{ 碳的重量} = \frac{0.5866 \times 12}{44} \quad (\text{CO}_2 = 44, \text{C} = 12)$$

$$\text{碳百分率} = \frac{0.5866 \times \frac{12}{44}}{0.3069} \times 100\% = 52.1\%$$

$$2) \text{ 氫的重量} = \frac{0.3622 \times 2}{18} \quad (\text{H}_2\text{O} = 18, 2\text{H} = 2)$$

$$\text{氫百分率} = \frac{0.3622 \times \frac{2}{18}}{0.3069} \times 100\% = 13.1\%$$

2. 氮的定量測定: 氮的定量測定法有两种。一种方法与測定碳和氫的方法很相似,但在分析的条件上有区别,因此不能与碳和氫同时进行。將一定量的被鑒定物質与氧化銅在二氧化碳的气体中燃燒。所得产物是二氧化碳、水及氮气。前二者被吸收后,余下的氮气由其体积,根据气体定律計算重量,再从所得的重量推算氮的百分率。

第二种定量測定氮的方法常称为克达法。这是將被鑒定的物質在濃硫酸中加热以得硫酸銨。然后用过量的濃氫氧化鈉溶液釋出其中的氨并使其与一定量已知濃度的稀盐酸作用。最后用氫氧化鈉滴定未作用完的盐酸。从这个余下的盐酸的量就可以推算氮的量。

3. 硫的定量測定: 定量測定硫往往是将含硫的化合物在流通的空气中燃燒先得二氧化硫,再用过氧化氫氧化得三氧化硫,然后再測定这样所得的硫酸物。

硫也可以首先轉換为其他化合物形式,如 $-\text{SH}$, $-\text{CSOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ 等,然后用适当的定量法測定它。

4. 鹵素的定量測定: 定量測定鹵素所用的化学反应与定性分析所用的一样。由分析所得的鹵化銀化合物的重量即可推算鹵素在被鑒定的化合物中的百分率。